KOLLOID-ZEITSCHRIFT

81. Band Dezember 1937 Heft 3

Dielektrische Messungen an hydrophilen Kolloiden.

III. Messungen bei 0,857 m Wellenlänge.

Von H. R. Kruyt und J. Th. G. Overbeek (Utrecht, Holland).

(Eingegangen am 24. August 1937.)

I. Einleitung.

Nachdem jetzt aus der Untersuchung von Denekamp und Kruyt[1]) sich ergeben hat, daß bei lyophilen Kolloiden zwischen Hydratation und dielektrischer Konstante (D.K.) ein Zusammenhang besteht, wurde es von Bedeutung, zu prüfen, ob auch ein derartiger Zusammenhang zu finden wäre, wenn die D.K. bei viel höherer Frequenz, als sie Denekamp und Kruyt benutzten, gemessen wurde.

Aus älteren Messungen[2]) könnte man den Schluß ziehen, daß bei Wellenlängen in der Nähe von 1 m (Frequenz $3 \cdot 10^8$) eine Erniedrigung der D.K. gefunden wird. Allgemein wurde diese Erniedrigung durch die Annahme erklärt, daß die Wassermoleküle durch die Hydratationskräfte fixiert werden und sich somit nicht mehr so leicht nach einem elektrischen Felde richten können.

In diesem Wellenlängengebiet erhaltene Ergebnisse sind dann auch leicht zu deuten. Man kann in erster Annäherung annehmen, daß ein Teil des Wassers vollständig festgelegt ist und also an Stelle einer D.K. von 80 eine D.K. von 2,2 (die D.K. von Eis, bei dem sich auch die Dipole nicht mehr frei drehen können) hat. Aus der Erniedrigung der D.K. berechnet man dann, wieviel Wasser darin fixiert ist.

Ein Nebenvorteil des Arbeitens bei sehr hohen Frequenzen ist, daß die Leitfähigkeit der Lösungen weniger stark stört.

Die Schwierigkeit, daß die Messungen oft wenig genau sind, ist glücklicherweise nicht von grundsätzlicher Art. Wir waren imstande, eine Methode zu entwickeln, mit der bei einer Wellenlänge von 0,857 m (Frequenz $3{,}5 \cdot 10^8$) die D.K. mit einer Genauigkeit von 0,1—0,2 Proz. gemessen werden konnte.

II. Methode.

Wir wählten die 2. Methode von Drude[3]), weil man dabei die Messungen an kleinen Mengen Stoff vornehmen kann. Die Schwierigkeiten, verursacht durch die Leitfähigkeit der zu untersuchenden Lösungen, werden durch eine besondere Eichmethode umgangen.

In einigem Abstand von dem Sender, der dauernd elektromagnetische Wellen von konstanter, sehr hoher Frequenz aussendet, befindet sich ein Lechersystem (2 lange parallel gespannte Kupferdrähte), an der einen Seite kurz geschlossen, an der anderen Seite überbrückt durch einen Flüssigkeitskondensator. Durch Verschieben einer der Brücken bringt man dieses System in Resonanz mit dem Sender. Der Abstand zwischen den beiden Brücken ist dann eine Funktion der Kapazität des Kondensators, also auch der D.K. der Flüssigkeit. Man eicht die Apparatur mit Flüssigkeiten von bekannter D.K.

Wir brachten eine kleine Abänderung in der Methode an, indem wir den Flüssigkeitskondensator nicht an das Ende eines Lechersystems anbrachten, sondern in ein an zwei Seiten kurz geschlossenes Lechersystem auf $^1/_4$ Wellenlänge Entfernung von einer der Brücken. Der Abstand der anderen Brücke vom Flüssigkeitskondensator war dann ein Maß für die zu messende D.K.

Durch diese Konstruktion vermeiden wir die Anbringung eines besonderen Dielektrikums beim Kondensator, was sonst nötig sein würde, um die Drähte spannen zu können.

III. Beschreibung der Apparatur.

a) Der Generator.

Für die Erregung von Schwingungen von sehr hoher Frequenz kann man mit Vorteil Magnetronlampen verwenden. Der Glühdraht dieser Lampen ist in die Achse einer zylinderförmigen Anode gespannt, die parallel der Achse in zwei oder vier gleichgroße Abschnitte geteilt ist. Bei dem Magnetron mit vier Anoden (wie wir eines verwendeten)

[1]) Denekamp und Kruyt, Kolloid-Z. **81**, 62 (1937)

[2]) R. Fürth, Ann. Physik (4) **70**, 63 (1923); S. S. Kistler, J. physic. Chem. **35**, 815 (1931); N. Marinesco, Kolloid-Z. **58**, 285 (1932); J. Errera, J. Chim. physique **29**, 577 (1932); A. L. Ferguson, J. G. Malone und L. O. Case, J. Chem. Phys. **2**, 94 (1934).

[3]) P. Drude, Ann. Physik, N. F. **61**, 466 (1897); vgl. auch W. Heim, Z. Hochfrequenztechnik **30**, 160, 176 (1927).

Abkürzung für Literaturnachweis
Kolloid-Z.

sind die einander gegenüber liegenden Abschnitte 2 und 2 miteinander verbunden.

Das Magnetron wird in ein homogenes Magnetfeld (z. B. 1000 Gauß) gestellt, so daß die magnetischen Kraftlinien zum Glühdraht parallel laufen. Die beiden Anoden werden mit einem Lechersystem verbunden, das auf geeigneten Abstand von der Lampe kurzgeschlossen ist. Zwischen der Kathode und den Anoden wird eine Gleichstromspannung von etwa 1000 Volt angelegt.

Unter dem Einfluß des Magnetfeldes und der Anodenspannung beginnen die Elektronen gekrümmte Bahnen zu beschreiben. Bei genügend starkem Magnetfeld werden diese Bahnen so stark gekrümmt, daß die Elektronen die Anoden nicht mehr erreichen können und somit der Anodenstrom Null wird.

Entsteht nun aber durch irgendeine Ursache ein Wechselstrom im Lechersystem, so wird für einen Augenblick eins der Anodenpaare etwas stärker positiv. Die Elektronen, die sich in der Richtung dieser Anoden bewegen, werden stärker beschleunigt, ihre Bahn wird weniger gekrümmt, so daß sie jetzt die Anoden erreichen können. Sie kommen aber nicht bis an die Anode, die sie (durch ihre positive Ladung) beschleunigt hat, sondern zu einer der anderen Anoden, die in diesem Augenblick gerade weniger stark positiv geladen sind. Die ursprünglich vorhandene Wechselspannung wird also verstärkt, die Lampe generiert, und zwar mit einer Frequenz, die in der Hauptsache bestimmt wird durch die Eigenfrequenz des angeschlossenen Lechersystems[4]).

Wir verwendeten eine Philips TAM 1,5/50 A. Diese Lampe kann zwischen 60 und 200 cm generieren und liefert dabei eine Nutzenergie von maximal 40 Watt.

In Fig. 1 ist die Aufstellung schematisch angegeben.

Die Kondensatoren c_1 und c_2 ($\sim 10\,\mu\mu F$) waren nahe an den Anodenkontakten der Lampe angebracht. In horizontaler Richtung dehnte sich

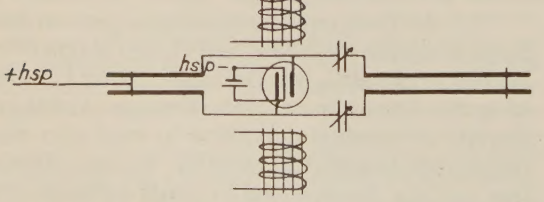


Fig. 1. Schema der Aufstellung des Magnetrons.

[4]) Vgl. z. B. E. C. Metschl, Naturwiss. **24**, 97 (1936), wo auch mehr Literatur über Magnetrone angegeben ist.

ein Lechersystem aus, das auf 160 cm von den Kondensatoren durch eine Kupferplatte kurzgeschlossen war. Das zweite Lechersystem, an dem entlang die Hochspannung zugeführt wurde, stand senkrecht und war auf ungefähr 20 cm von der Lampe kurzgeschlossen.

Das horizontale Lechersystem schwang bei der verwendeten Frequenz in vier halben Wellenlängen. Es war nötig, die Einstellung der Lechersysteme, die Kondensatoren c_1 und c_2, die Kombination von Hochspannung und Magnetfeldstärke und den Ort der Lampe gegenüber dem Magnetfeld sorgfältig zu regeln, um eine reine sinusförmige Schwingung zu erregen. Es zeigte sich nämlich, daß die gewählte Wellenlänge von 85,7 cm zwar innerhalb weiter Grenzen von Spannungen usw. stabil, aber nur bei einer sehr bestimmten Einstellung frei war von anderen Schwingungen. Die große Länge des horizontalen Lechersystems wird wohl zu einem bedeutenden Teil daran schuld gewesen sein. Bei Kontrolle mit einem zweiten Lechersystem, das sehr lose mit dem ersten gekoppelt wurde, zeigte sich schließlich außer der Hauptresonanz nur eine sehr vage Nebenresonanz, mehr als 300 mal schwächer als die Hauptresonanz.

Um Intensität und Wellenlänge der erregten Schwingungen genügend konstant zu halten, war es nötig, alle Kontakte mit besonderer Sorgfalt auszuführen und für die ganze Speisung Akkumulatoren von großer Kapazität zu verwenden[5]).

Die verwendete Wellenlänge betrug 85,7 cm (Frequenz $3{,}5 \cdot 10^8$). Während einer Reihe von Messungen, die ungefähr 5 Stunden dauerte, nahm die Intensität auf $^2/_3$ bis $^1/_2$ ab. Die Wellenlänge nahm um ungefähr 1 mm zu.

b) Der Resonanzkreis (Fig. 2).

Der Resonanzkreis war auf zwei festen Brettern montiert, von denen man das eine in dem anderen hin und her schieben konnte. Diese Verschiebung wurde bis auf 0,05 mm genau an einer stählernen Meßleiste gemessen, die mit einem Nonius versehen war.

Auf dem inneren Brett war ein Lechersystem montiert, das an dem einen Ende durch eine Kupferplatte *A* kurzgeschlossen, an dem anderen isoliert befestigt war.

Der Abstand der Drähte voneinander betrug 3 cm, ihr Durchmesser war 2 mm.

Auf $^1/_4$ Wellenlänge des kurzgeschlossenen Endes (bei C) befand sich die Küvette, von der Fig. 3 einen Durchschnitt wiedergibt.

[5]) Die Akkumulatoren brauchten erst nach 70 bis 80 Stunden wieder aufgeladen zu werden.

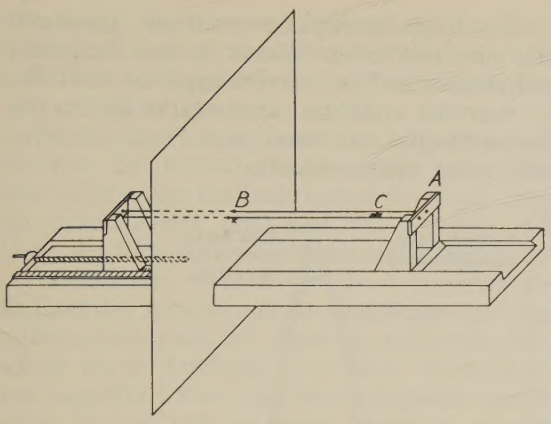


Fig. 2. Der Resonanzkreis.

Die Küvette war vollständig aus Jenaer Glas 16III geblasen, die Platinelektroden waren unmittelbar eingeschmolzen und mit Klemmschräubchen an die Lecherdrähte befestigt. Durch den Mantel wurde Öl von konstanter Temperatur gepumpt.

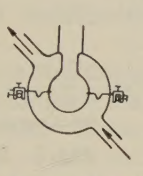


Fig. 3. Die Küvette in $^2/_5$ der wirklichen Größe.

Drude[6]) hat bereits darauf hingewiesen, daß die prozentuale Genauigkeit der D.K.-Bestimmung bei einer bestimmten Kondensatorgröße am größten ist. Bei Resonanz muß dann der Abstand der Küvette bis zu der Brücke $B\,^1/_8\,\lambda$ mehr als eine Anzahl halbe Wellen betragen. (In unserer Aufstellung betrug der gesamte Abstand BA ungefähr $\frac{2}{2}+\frac{1}{8}+\frac{1}{4}=1^3/_8\,\lambda$.) Wir konnten dies nur durch Konstruktion einer Küvette erreichen, bei der die Elektroden aus Platinpünktchen bestanden, die eben durch das Glas hindurch ragten. Der Kondensator mußte so klein sein, weil der Ölmantel an sich bereits eine bedeutende Kapazität darstellte und die Flüssigkeit in der eigentlichen Meßzelle stets eine D.K. von ungefähr 80 hatte.

Bei einem Kondensator, der so weit von dem idealen Plattenkondensator abweicht, besteht kein linearer Zusammenhang mehr zwischen der D.K. der Füllung und der Gesamtkapazität. Denn bei Änderung der D.K. in der eigentlichen Meßzelle wird die Verteilung der Kraftlinien über den Ölmantel und die zu messende Flüssigkeit eine andere werden. Auch die Leitfähigkeit der zu untersuchenden Flüssigkeit kann einen Einfluß auf den Verlauf der Kraftlinien haben.

Es ist dann auch klar, daß nur eine vollständige Eichung nicht allein für die D.K., sondern auch für die Leitfähigkeit uns die nötigen Angaben verschaffen kann, um aus den Messungen die unbekannten D.K.-Werte ableiten zu können.

Die Brücke B (Fig. 2) war eine große Kupferplatte, 30×30 cm, die fest mit dem unteren Brett verbunden war. Die Lecherdrähte liefen durch zwei kleine Löcher in dieser Platte. Für einen guten Kontakt wurde gesorgt durch zwei Schneiden, die an der hinteren Seite der Platte B durch kräftige Federn auf die Drähte gedrückt wurden.

An dieser Brücke befand sich auch ein Thermokreuz (Marke Cambridge) befestigt, das als Indikator diente. Das Kreuz selbst befand sich auf etwa $1^1/_2$ cm von der Brücke entfernt an der Hochfrequenzseite. Die zwei „heater"-Drähte waren so dicht wie möglich unter den Lecherdrähten leitend mit der Platte verbunden. Die Galvanometerkontakte wurden isoliert durch die Brücke geführt und mit einer ineinander gedrehten Schnur mit einem Moll-Galvanometer (10^{-6} Volt gibt 1 mm Ausschlag bei 1 m Skalenabstand) verbunden, von dem die Spannungsempfindlichkeit noch auf $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ verkleinert werden konnte. Mit dieser Kombination konnten Ströme in dem „heater" gemessen werden, die von 10 mA bis weniger als 0,1 mA variierten.

Die Platte B selbst war wieder in einem großen Schirm von Blattkupfer, 0,1 mm dick und 2,35 m hoch, befestigt. Hinter diesem Schirm befanden sich der Meßstab zur Ablesung der Verschiebung des inneren Brettes, das Galvanometer und der Höppler-Ultrathermostat, der Öl von konstanter Temperatur durch das Mäntelchen der Küvette pumpte, neben dem Beobachter, der hier genügend gegen den hochfrequenten Teil der Apparatur abgeschirmt war (vgl. Fig. 4).

c) Der Koppelungskreis.

Sender und Empfänger waren auf einen Abstand von etwa 7 m mit ihren Lechersystemen parallel zueinander aufgestellt. Infolge dieses großen Abstandes war die direkte Einwirkung des Senders auf den Empfänger schwach. Dies war nötig, um die direkte Einwirkung des Senders auf den Indikator so klein wie möglich zu halten. Verschiedene Untersucher[7]) haben darauf hin-

[6]) P. Drude, Ann. Physik, N. F. **61**, 466 (1897).

[7]) P. J. Denekamp, Diss. (Utrecht 1933); F. P. Henninger, Ann. Physik (5) **20**, 413 (1934); H. Rieckhoff, Ann. Physik (5) **2**, 577 (1929); H. Hellmann und H. Zahn, Ann. Physik (4) **86**, 687 (1928); Physik Z. **27**, 636 (1928).

gewiesen, daß eine geringe direkte Wirkung vom Sender auf den Indikator eine der Forderungen ist, der genügt werden muß, um eine symmetrische Resonanzkurve und zuverlässige Resultate zu erhalten.

Um nun doch genügende Energie übertragen zu können, haben wir Sender und Empfänger mittels eines Lechersystems gekoppelt, das die Lechersysteme von Sender und Empfänger senkrecht kreuzte, das erste auf 12,5 cm, das zweite auf 6 cm Abstand. Dieses Koppelungssystem war überbrückt auf ungefähr $^1/_2\,\lambda$ außerhalb der Lechersysteme von Sender und Empfänger. Durch schärfere Abstimmung ließ sich die Energieübertragung nach Wunsch vergrößern. Hierbei mußte darauf geachtet werden, daß die Koppelung nicht so stark wurde, daß eine bedeutende Rückwirkung des Resonanzkreises auf den Sender entstand. Dieses gibt, wie theoretisch einzusehen ist und wie Henninger[8]) an Versuchen gezeigt hat, Anlaß zur Änderung der Wellenlänge des Senders, wodurch wieder eine nichtsymmetrische Resonanzkurve entstehen kann.

Fig. 4 gibt ein Schema unserer gesamten Aufstellung wieder.

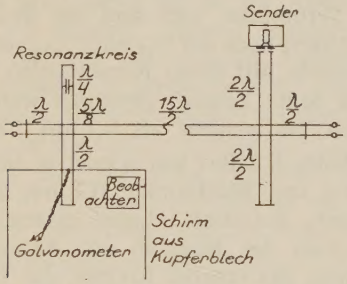


Fig. 4. Schema der gesamten Aufstellung.

IV. Vorbereitende Messungen.

Die Wellenlänge wurde durch Messung des Unterschiedes in der Länge eines Lechersystems bei Resonanz in $^1/_2$ und $^2/_2$ Wellenlängen bestimmt. Dieser Unterschied betrug 42,85 cm, die Wellenlänge also 85,7 cm.

Die direkte Einwirkung des Senders auf den Indikator wurde durch Bestimmung des Ausschlages des Galvanometers bestimmt, wenn das Empfangssystem ganz außer Resonanz war. Dieser Ausschlag war kleiner als $^1/_{1000}$ des Ausschlages bei Resonanz.

[8]) F. P. Henninger, loc. cit.

[9]) Von den beiden Kurven ist die eine fortlaufend und die andere zurücklaufend aufgenommen. Der systematische Unterschied von 0,15 mm, der bei unseren Messungen vorhanden ist, wird durch einen kleinen toten Gang in dem federnden Kontakt der Lecherdrähte in Brücke *B* verursacht.

Das Koppelungssystem wurde so eingestellt, daß, mit destilliertem Wasser in dem Meßgefäß, bei Resonanz im Thermokreuz ungefähr die Hälfte der maximal erlaubten Stromstärke läuft. Die Resonanzkurve war dann, wie Fig. 5 erkennen läßt, völlig symmetrisch[9]).

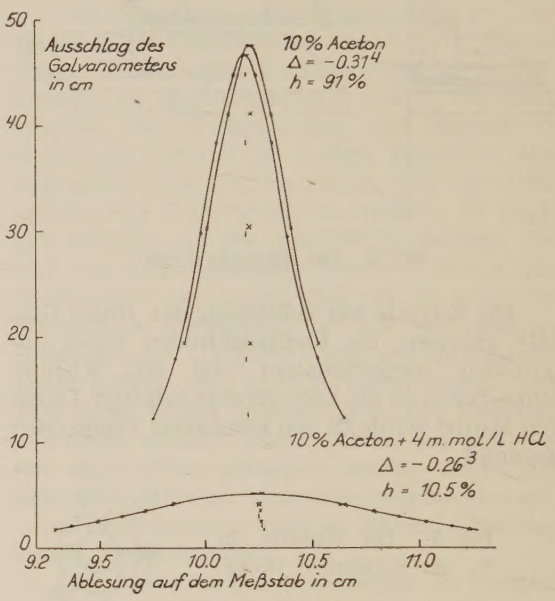


Fig. 5. Symmetrie der Resonanzkurve.

Bei diesem selben Koppelungsgrad wurden nun alle Messungen ausgeführt, also auch die an den leitenden Systemen. Bei großer Dämpfung war die Resonanzkurve natürlich viel flacher. Durch Erhöhung der Empfindlichkeit des Galvanometers war sie aber doch noch gut zu bestimmen. Bei der größten Leitfähigkeit, bei der wir gemessen haben, war eine kleine Asymmetrie festzustellen, weil jetzt die direkte Einwirkung des Senders auf den Indikator nicht mehr zu vernachlässigen war im Vergleich mit dem Ausschlag bei Resonanz. Da diese Asymmetrie in der oberen Hälfte der Resonanzkurve höchstens einige Zehntel Millimeter betrug, und auch bei der Eichung und Messung in derselben Weise auftrat, war es nicht schwierig, sie in Rechnung zu setzen.

Wir wählten willkürlich als Resonanzpunkt die Mitte der Sehne der Resonanzkurve auf $^2/_3$ bis $^3/_4$ des maximalen Ausschlages. Bei kleiner Dämpfung ist dies also der wirkliche Resonanzpunkt, bei großer Dämpfung ein gut definierter Punkt, der aus der Resonanzkurve abgeleitet werden kann.

Fig. 5 zeigt in demselben Maßstab zwei Resonanzkurven bei sehr geringer und sehr großer

Dämpfung. Die untere Kurve ist genauer bestimmt, als es nach der Figur den Anschein hat, weil mit einer größeren Empfindlichkeit des Galvanometers gearbeitet wurde.

Von jeder Lösung wurden einige Minuten, nachdem die Küvette damit gefüllt war, stets zwei vollständige Resonanzkurven bestimmt, eine bei zunehmender und eine bei abnehmender Länge des Resonanzsystems. An den beiden Seiten des Maximums wurden von 3—6 Punkten die Stellung des Systems und der zugehörige Galvanometerausschlag notiert. Auch der maximale Ausschlag wurde bestimmt mit einer Genauigkeit von ungefähr 1 Proz. Der Resonanzpunkt konnte sicher bis auf 0,05 mm genau berechnet werden.

Jede Messung liefert also:

a) Die Länge des Systems bei Resonanz (den Resonanzpunkt).

b) Den Ausschlag des Galvanometers beim Maximum.

Um für langsame Änderungen des Senders Korrekturen einsetzen zu können, wurde nach je zwei Messungen eine Messung mit destilliertem Wasser[10]) ausgeführt.

Während einer ganzen Reihe von Messungen, die meistens aus 8—10 Lösungen bestand mit 5 bis 6 Kontrollmessungen an destilliertem Wasser, und die ungefähr 5 Stunden dauerte, wurde stets bei der gleichen Temperatur gearbeitet.

Von jedem gemessenen Stoff wurde nun bestimmt,

1. wie weit sein Resonanzpunkt von dem von Wasser entfernt lag (Δ, ausgedrückt in cm);

2. welcher Teil seine Resonanzhöhe der von Wasser entsprach (h, ausgedrückt in Proz.).

Eichung.

Um nun herauszubringen, welche D.K. mit oben bestimmtem Δ und h übereinstimmte, ermittelten wir diese Größen auch für eine Reihe von Mischungen von Wasser und Azeton, deren Leitfähigkeit durch Zufügung kleiner Mengen Salzsäure vergrößert werden konnte.

Drude[11]) hat die D.K. von Mischungen von Wasser und Azeton bestimmt und gefunden, daß die D.K. praktisch proportional der Gewichtskonzentration war.

Die Ergebnisse von Graffunder und Heymann[12]) schließen sich an diese sehr gut an.

Es ist somit leicht, die D.K. der Mischungen, die uns interessieren (Mischungen mit weniger als 10 Proz. Azeton), durch Interpolieren zu bestimmen. Hierzu werden die Beobachtungen von Drude (bei 19° und 73 cm Wellenlänge) und die von Graffunder und Heymann (bei 25° und 500 m Wellenlänge) umgerechnet auf die D.K. von Wasser bei der Meßtemperatur als Einheit. Die beiden Kurven fallen bei den niedrigen Azetonkonzentrationen vollständig und bei den hohen Konzentrationen nahezu vollständig zusammen.

Für die von uns verwendeten Gemische von 2, 4 und 10 Vol.-Proz. Azeton (das sind 1,58 bzw. 3,18 bzw. 8,00 Gewichtsprozente) finden wir eine D.K. (ausgedrückt in der D.K. von Wasser als Einheit) von 0,9895 bzw. 0,9785 bzw. 0,946.

Von diesen Zahlen haben wir angenommen, daß sie sowohl bei 49° als auch bei 20° gelten, obwohl sie allein bei 19° (Drude) und bei 25° (Graffunder und Heymann) bestimmt sind. Es besteht aber kein Grund zur Annahme, daß unsere Voraussetzung bei den Messungen bei höherer Temperatur zu bedeutenden Fehlern Veranlassung geben wird, zumal die Temperaturkoeffizienten der D.K.-Werte von Wasser und Azeton ziemlich gleich sind[13]).

Zu den verschiedenen Mischungen von Wasser und Azeton und zu destilliertem Wasser selbst wurde Salzsäure in einer Konzentration von höchstens 4 m.aequ. für 1 Liter zugesetzt. Wir berechneten nach Falkenhagen[14]), daß dieser Zusatz die D.K. um viel weniger als 0,1 Proz. erhöht, so daß hierfür keine Korrektion angebracht zu werden brauchte.

Von allen diesen Mischungen, von denen wir also die D.K. kennen, bestimmten wir nun Δ

[10]) Später verwendeten wir als Normalflüssigkeit $^1/_{1000}$ n KCl, um die Leitfähigkeit besser festzulegen.

[11]) P. Drude, Ann. Physik, N. F. **61**, 466 (1897.)

[12]) W. Graffunder und E. Heymann, Z. Physik **72**, 756 (1931).

[13]) Messungen bei 44° mit 8,1 und 4,25 Gewichtsprozenten Methylalkohol gaben für diese Mischungen eine D.K. von 0,951 bzw. 0,974, während aus den Messungen von Drude [P. Drude, Z. physik. Chem. **23**, 300 (1897)] bei 17° für diese Gemische eine D.K. von 0,952 bzw. 0,975 folgt. Die Eichung mit Azeton wird also hierdurch bestätigt.

Ein direkter Vergleich der Eichungen bei hoher und niedriger Temperatur war mit unserer Apparatur nicht möglich, weil mit der Temperatur sich auch die D.K. des Öles in der Küvette änderte und hierfür eine Korrektion angebracht werden mußte, die nicht genau zu bestimmen war.

Wegen dieser Unsicherheit halten wir uns überall an die einfache Annahme, daß die D.K. von 10 vol.-proz. Azeton bei allen Temperaturen 0,946 ist. Eine kleine Abweichung bei der hohen Temperatur kann in unseren Ergebnissen keine grundsätzliche Änderung zuwege bringen.

[14]) H. Falkenhagen, Elektrolytes (Paris 1934), S. 226f.

und h und erhielten so eine Anzahl Kurven, die uns instand setzten, aus einem gemessenen Δ und h die D.K. (und die Leitfähigkeit) zu berechnen.

Dieses Kurvensystem hatte eine besonders einfache Form. Es zeigte sich, daß Δ für Lösungen mit demselben h linear abhängig war von der D.K. und daß der Zusatz einer bestimmten Menge Salzsäure h bei allen Mischungen ungefähr gleichstark senkte und ebenfalls alle Δ-Werte um einen bestimmten Betrag erhöhte.

Wir konnten somit das Kurvensystem von Fig. 6a zerlegen in eine Kurve, die angab, welche Korrektion bei einem bestimmten h an einem Δ angebracht werden mußte, um das korrigierte Δ zu finden, und in eine zweite Kurve, die den Zusammenhang zwischen Δ (korrigiert) und der D.K. angab.

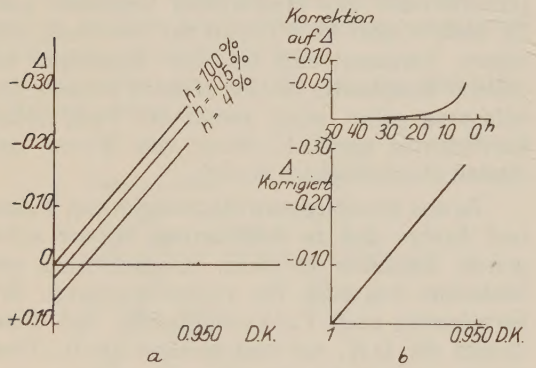


Fig. 6. Eichkurven bei 43—44°.

Diese Kurven waren verschieden für die verschiedenen Temperaturen, bei denen gemessen wurde.

Der große Vorteil dieser Eichungsweise ist, daß wir uns vollständig unabhängig machen von etwaigen systematischen Fehlern, die der Apparatur anhaften könnten. Wir haben gewissermaßen immer den unbekannten Stoff verglichen mit einer Mischung, die dieselbe D.K. und dieselbe Hochfrequenzleitfähigkeit besaß. Als Grundlage diente uns die bekannte D.K. von Azeton—Wasser-Mischungen bei verschiedener Temperatur und die Gültigkeit der Theorie von Debye und Falkenhagen für die D.K. von starken Elektrolyten, eine Gültigkeit, die bereits auf verschiedene, voneinander unabhängige Weisen bewiesen worden ist.

Δ (korrigiert) war mit einer Genauigkeit von 0,05 mm zu bestimmen. Dies entspricht einer D.K.-Änderung von ungefähr 0,001.

So haben wir von Flüssigkeiten mit einer Leitfähigkeit bis $2 \cdot 10^{-3}$ Ohm^{-1} cm^{-1} mit einer D.K. zwischen 1,000 und 0,970 die D.K. mit einer Genauigkeit von 0,1—0,2 Proz. bestimmt. Als Einheit der D.K. ist immer die D.K. von Wasser bei der Meßtemperatur genommen

V. Messungen.

Wir führten Messungen an verschiedenen hydrophilen Kolloiden bei 49°, 43° und bei Zimmertemperatur aus. Insbesondere wurde geprüft, welchen Einfluß ein Zusatz von verschiedenen Stoffen, von denen bekannt ist, daß sie die Ladung und (oder) Hydratation ändern, auf die D.K. hat.

Als Objekte wählten wir:

1. Natriumarabinat, gereinigt nach Bungenberg de Jong und van der Linde[15]). 50 g Gummiarabikum lösen in 500 ccm Wasser; 80 g Natriumnitrat zufügen. Das Gummi niederschlagen mit 1 Liter Alkohol; wieder lösen in 500 ccm Wasser, 80 g Natriumnitrat zufügen und niederschlagen mit 1 Liter Alkohol. Dies noch zweimal wiederholen, darauf lösen in 400 ccm Wasser, 800 ccm Alkohol zufügen. Den Niederschlag unter Rühren auswaschen mit 70proz. Alkohol. Schließlich trocknen bei 50°.

2. Natriumagar, gereinigt nach Bungenberg de Jong und van der Linde[16]). 50 g japanischen Agar in 5 Liter 0,1 n Natriumnitrat bringen. 1 Tag stehen lassen; dann abfiltrieren und auspressen. Dieses sechsmal wiederholen. Darauf wiederholte Male mit je 3 Liter Wasser 1 Stunde lang stehen lassen, dann waschen mit Alkohol, ausquetschen, auf Glasplatten ausbreiten und an der Luft trocknen.

3. Amylum solubile (Merck). Nach Lösen in kochendem Wasser, $^1/_4$ Stunde lang durchkochen und filtrieren, ohne weitere Reinigung verwendet.

4. Ovalbumin. Eine 5proz. Lösung von Ovalbumin (Kahlbaum) wurde in einem Dialysator nach Pauli elektrodialysiert, bis die Stromstärke nicht mehr abnahm. An der Kathodenseite verwendeten wir eine Pergamentmembran, an der Anodenseite eine Kollodiummembran, präpariert mit Ovalbumin nach Ettisch und Ewig[17]). Der Aschengehalt war kleiner als 0,5 Proz.

5. Gelatine. Wir verwendeten zwei Sorten

---

[15]) H. G. Bungenberg de Jong und P. van der Linde, Biochem. Z. **262**, 162 (1933).

[16]) H. G. Bungenberg de Jong, und P. van der Linde, Biochem. Z. **262**, 395 (1933).

[17]) G. Ettisch und W. Ewig, Biochem. Z. **195**, 175 (1928).

prima Handelsgelatine, die durch Elektrodialyse eines 5proz. Gels gereinigt wurden. Der Aschengehalt betrug 0,2 Proz.

Die Konzentration aller verwendeten Lösungen wurde bestimmt durch Eindampfen der Lösung und Trocknen des Rückstandes bei 110°, bis das Gewicht nicht mehr abnahm.

In den von uns untersuchten Konzentrationen (höchstens 5,2 Proz.) ändert sich die D.K. proportional mit der Konzentration. Stets ist die D.K. innerhalb des Versuchsfehlers auszudrücken durch die Formel

$$\varepsilon = 1 - \alpha c, \qquad (1)$$

worin c die Konzentration bedeutet, ausgedrückt in Gramm Trockensubstanz auf 100 ccm Lösung, und α eine Konstante ist, die von der Temperatur und dem untersuchten Stoff abhängt. Tabelle I gibt hiervon einige Beispiele.

Tabelle I. Die D.K. als Funktion der Konzentration.

Lösung	c (Proz.)	Temperatur	D.K. gemess.	D.K. berechn. nach (1)	α
Natriumarabinat	1,75	23,6	0,990	0,990	$0{,}005_7$
	3,5	23,2	0,980	0,980	
	0,82	43	0,996	0,996	$0{,}004_5$
	1,6	43	$0{,}992_5$	0,993	
	1,64	43	0,994	$0{,}992_5$	
	3,28	43	$0{,}985_5$	$0{,}985_5$	
	1,75	48,8	0,996	0,996	$0{,}002_3$
	3,5	48,9	0,992	0,992	
Natriumagar	0,85	24,1	0,993	0,992	$0{,}009_5$
	1,7	26,1	0,984	0,984	
	1,9	21,0	0,982	0,982	
Amylum solubile	1,0	43,7	0,994	$0{,}994_5$	$0{,}005_5$
	2,0	43,7	0,988	0,989	
	3,0	43,7	0,984	$0{,}983_5$	
Ovalbumin	1,32	21,2	0,985	0,986	$0{,}010_5$
	1,88	21,4	$0{,}980_5$	$0{,}980_5$	
	2,64	21,3	0,971	$0{,}972_5$	
	3,12	20,5	0,969	0,967	
Gelatine	0,98	44	0,999	0,999	$0{,}001_3$
	1,97	44	0,997	$0{,}997_5$	
	2,86	44	$0{,}995_5$	0,996	
	3,94	44	0,995	0,995	

Mit Hilfe von Formel (1) haben wir nun für alle untersuchten Stoffe die D.K. einer 2,0proz. Lösung bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Diese Werte sind in Tabelle II vereinigt. In der zweiten Spalte dieser Tabelle ist auch die Volumenfraktion δ der 2proz. Lösungen angegeben. Wenn man annimmt, daß alles Wasser, das in der Lösung vorhanden ist, die normale Dichte hat, kann man die Volumenkonzentration leicht nach Formel (2) berechnen:

$$\delta = \frac{\frac{c}{100} - (d_{Lösung} - d_{Wasser})}{d_{Wasser}} \cdot [18] \qquad (2)$$

[18]) In dieser Formel ist die Kontraktion, die beim Lösen des untersuchten Stoffes auftritt, nicht berücksichtigt. Bei Ovalbumin beträgt diese Kontraktion ungefähr 0,1 ccm für 1 ccm gelösten Stoff. Gayda, Biochem. Z. **39**, 905 (1912). Auf S. 267 wird der Einfluß dieser Kontraktion näher besprochen.

In der letzten Spalte von Tabelle II steht die D.K., die man nach der Formel (7), vgl. S. 267, berechnet.

Wir sehen, daß bei Agar, Gummiarabikum und Gelatine die D.K. mit steigender Temperatur zunimmt. Bei Amylum solubile und Ovalbumin ändert sich die D.K. innerhalb des Versuchsfehlers nicht mit der Temperatur.

Der Übergang von Sol in Gel rief weder bei Gelatine von verschiedenem p_H noch bei Agar eine Änderung der D.K. hervor. Dies wurde festgestellt durch Ausführung einer Messung bei Zimmertemperatur, einige Minuten nachdem das warme Sol in die Küvette gegossen war, und durch eine weitere Messung einige Stunden später. Bei der ersten Messung war das Temperaturgleichgewicht bereits völlig erreicht, das Sol war aber noch völlig flüssig; bei der zweiten Messung war es zu einem steifen Gel geworden.

Tabelle II. Die D.K. von 2proz. Lösungen bei verschiedenen Temperaturen.

Lösung	δ	Temp.	D.K.	D.K. berechn. nach (7)
Natriumarabinat	0,012	23,6	$0,988_5$	0,983
		43	0,991	0,983
		48,8	0,995	0,983
Natriumagar	0,012	24,0	0,981	0,983
		43,6	0,989	0,983
		48,8	0,988	0,983
Amylum solubile	0,011	23,9	0,989	$0,984_5$
		43,7	0,989	$0,984_5$
		48,8	0,990	$0,984_5$
Ovalbumin	0,0138	21,1	0,979	$0,980_5$
		48,6	0,979	$0,980_5$
Gelatine	0,0135	21,0	$0,987_5$	0,981
		23,3	0,989	0,981
		26,0	0,991	0,981
		44,0	$0,997_5$	0,981
		48,8	$0,999_5$	0,981

Veränderung des p_H hatte bei Ovalbumin keinen, bei Gelatine nur einen geringen Einfluß auf die D.K. (vgl. Tabelle IV).

Luteokobaltchlorid, zugesetzt in Konzentrationen, die das ζ-Potential stark reduzieren, hatte keinen meßbaren Einfluß auf die D.K. von Natriumarabinat und von Amylum solubile (vgl. Tabelle V).

Tabelle III. Übergang von Sol in Gel.

Lösung		Minuten nach d. Einfüllen	Temp.	DK.[19])
Natriumagar 1,9 Proz.	Sol	5	21,0	0,982
	Gel	65	21,0	0,982
1,9proz. Gelatine	Sol	5	21,5	0,987
+ 8 Millimol HCl/L.	Gel	205	21,5	0,988
1,9proz. Gelatine	Sol	10	21,5	$0,988_5$
(isoelektrisch)	Gel	90	21,5	0,988
1,9proz. Gelatine	Sol	5	20,0	0,990
+8Millim. NaOH/L.	Gel	120	20,5	0,987
	Gel	330	21,5	0,988

Die Zufügung von 1 oder 2 Proz. Tannin senkte die D.K. etwas stärker, als aus der D.K. von Tanninlösung selbst zu erwarten war.

Auch die Komplexkoazervation von Gelatine und Natriumarabinat ging mit einer sehr kleinen Erniedrigung der D.K. gepaart.

In der 5. Spalte von Tabelle VI findet man als „D.K. additiv" die D.K. von Wasser, ver-

Tabelle IV. Einfluß des p_H auf die D.K.

Lösung	p_H	Temp.	D.K.
1,88proz. Ovalbumin + 8 Millimol HCl/L.	3,65	21,0	0,979
1,88proz. Ovalbumin (isoelektrisch)	4,75	21,4	$0,980_5$
1,88proz. Ovalbumin + 8 Millimol NaOH/L.	8,5	21,0	$0,980_5$
1,97proz. Gelatine + 8 Millimol HCl/L.	3,9	44,0	$0,996_5$
1,97proz. Gelatine + 4 Millimol HCl/L.	4,2	43,8	$0,997_5$
1,97proz. Gelatine (isoelektrisch)	5,0	44,0	$0,997_5$
1,97proz. Gelatine + 2 Millimol NaOH/L.	5,4	43,6	0,998
1,97proz. Gelatine + 4 Millimol NaOH/L.	6,4	43,7	0,999
1,97proz. Gelatine + 8 Millimol NaOH/L.	—	44,0	0,999

Tabelle V. Einfluß des ζ-Potentials auf die D.K.

Lösung	Temperatur	D.K.
Luteokobaltchlorid 1,25 Milliaequ./L.	43,7	1,000
Luteokobaltchlorid 5 Milliaequ./L.	43,7	1,000
Luteokobaltchlorid 10 Milliaequ./L.	43,7	1,003
0,8proz. Natriumarabinat	43,7	0,996
0,8proz. Natriumarabinat + 2,5 Milliaequ./L. Luteokobaltchlorid	43,7	$0,997_5$
0,8proz. Natriumarabinat + 5 Milliaequ./L. Luteokobaltchlorid	43,7	0,997
1,6proz. Natriumarabinat	43,7	$0,993_5$
1,6proz. Natriumarabinat + 2,5 Milliaequ./L. Luteokobaltchlorid	43,7	0,994
1,6proz. Natriumarabinat + 5 Milliaequ./L. Luteokobaltchlorid	43,7	$0,994_5$
2,0 Proz. Amylum solubile	43,7	0,988
2,0 Proz. Amylum solubile + 1,25 Milliaequ./L. Luteokobaltchlorid	43,7	$0,988_5$
2,0 Proz. Amylum solubile + 5 Milliaequ./L. Luteokobaltchlorid	43,7	$0,988_5$

[19]) Weil durch die lange Dauer der Bestimmungen die Korrektion für die Änderung der Wellenlänge nicht so genau bestimmt werden konnte, können die D.K.-Werte etwas weniger genau sein.

Tabelle VI. Einfluß der Hydratation auf die D.K.

Lösung	Äußeres Aussehen	Temp.	D.K.	D.K. additiv	D.K.additiv– D.K. gemess.
1 Proz. Tannin		43,5	0,995		
2 Proz. Tannin		43,5	0,989		
1,6 Proz. Natriumarabinat		43,5	0,993		
1,6 Proz. Natriumarab. + 1 Proz. Tannin		43,5	$0,987_5$	$0,987_5$	$\pm 0,000$
1,6 Proz. Natriumarab. + 2 Proz. Tannin		43,5	0,982	0,982	$\pm 0,000$
1,84 Proz. Natriumagar		43,5	0,990		
1,84 Proz. Natriumagar + 1 Proz. Tannin		43,5	$0,982_5$	$0,984_5$	$+ 0,002$
1,84 Proz. Natriumagar + 2 Proz. Tannin		43,5	0,975	0,979	$+ 0,004$
1,5 Proz. Amylum solubile		43,5	0,991		
1,5 Proz. Amyl. solub. + 1 Proz. Tannin		43,5	0,985	$0,985_5$	$+ 0,000_5$
1,5 Proz. Amyl. solub. + 2 Proz. Tannin	ausgeflockt	43,5	$0,976_5$	0,980	$+ 0,003_5$
A = 1,64 Proz. Natriumarabinat + 1,75 Millimol/L. HCl; $p_H = 4$		43,0	$0,992_5$		
B = 1,94 Proz. Gelatine + 8 Millimol/L. HCl; $p_H = 4$		43,0	$0,996_5$		
16,7 Proz. A + 83,3 Proz. B	trübe	43,0	0,996	$0,995_5$	$-0,000_5$
25 Proz. A + 75 Proz. B	koazerviert	43,0	$0,992_5$	$0,995_5$	$+ 0,003$
50 Proz. A + 50 Proz. B	koazerviert[20])	43,0	$0,993_5$	$0,994_5$	$+ 0,001$
75 Proz. A + 25 Proz. B	leicht trübe	43,0	$0,991_5$	$0,993_5$	$+ 0,002$
80 Proz. A + 20 Proz. B	fast klar	43,0	$0,991_5$	$0,993_5$	$+ 0,002$

mindert um die Summe der Erniedrigungen, die von jedem der Bestandteile des Gemisches zustande gebracht werden. In der 6. Spalte findet man den Unterschied zwischen der auf diese Weise berechneten und der gemessenen D.K.

Weil ja durch Zusatz von Tannin und durch die Komplexkoazervation die Hydratation erniedrigt wird, kann man aus dieser Tabelle nur die Schlußfolgerung ziehen, daß die D.K. durch die Hydratation wahrscheinlich etwas erhöht, aber sicher nicht erniedrigt wird.

VI. Erklärung der Messungen.

Zur Einleitung wollen wir uns mit den Resultaten von anderen Untersuchern auf diesem Gebiete befassen. Bezüglich einer ausführlicheren Untersuchung über die D.K. von kolloiden Systemen im allgemeinen vgl. den zusammenfassenden Artikel von E. Heymann[21]).

Fürth[22]) fand bei einer Wellenlänge von 76 cm, daß die D.K. von Gelatine und Albuminsolen bedeutend niedriger war als die von Wasser. Seine Messungen sind aber noch mit primitiven Mitteln und ohne viel Sorgfalt ausgeführt worden, so daß wir den Ergebnissen, soweit sie Lösungen mit größerer Leitfähigkeit betreffen, keinen allzu großen Wert beilegen dürfen.

Kistler[23]) arbeitete bei 32,7 cm und fand bei einem Gelatinesol eine D.K. etwas niedriger als die von Wasser, während Sol und Gel dieselbe D.K. hatten. (Für ein 1,1proz. Sol war die D.K. 0,980.) Es ist nicht unwahrscheinlich, in Anbetracht seiner Messungen an Kaliumsulfat, daß die wirkliche D.K. seiner Gelatine noch etwas näher bei der von Wasser gelegen hat.

Marinesco[24]) untersuchte bei einer Wellenlänge von ungefähr 2 m eine große Zahl lyophiler Kolloide und fand bei allen eine starke Abnahme der D.K. Es besteht aber keine genügende Gewähr, daß die Größen, die er gemessen hat, wirkliche D.K.-Werte sind. Seine Methodik ist wenig genau beschrieben. Eich- oder Kontrollbestimmungen werden nicht erwähnt und vor allem in älteren Veröffentlichungen[25]), wo er mehr auf die Methodik eingeht, ist nicht schwer zu erkennen, daß er jedenfalls nicht genügend dem Einfluß einer Dämpfung, infolge der Leitfähigkeit seiner Lösungen, auf die Wellenlänge des Senders Rechnung getragen hat. Hierdurch können große Fehler entstanden sein.

Errera[26]) hat u. a. bei 2 m Wellenlänge die D.K. einer Anzahl isoelektrischer Eiweißstoffe gemessen. Er findet D.K.-Werte, die sich recht gut an die Werte anschließen, die wir bei 85,7 cm

[20]) Das Koazervat fiel während der Messung merklich aus.
[21]) E. Heymann, Kolloid-Z. **66**, 229, 358 (1934).
[22]) R. Fürth, Ann. Physik (4) **70**, 63 (1923).
[23]) S. S. Kistler, J. physic. Chem. **35**, 815 (1931).
[24]) N. Marinesco, Kolloid-Z. **58**, 285 (1932).
[25]) Z. B. N. Marinesco, J. chim. physique **28**, 511 (1931).
[26]) J. Errera, J. chim. physique **29**, 577 (1932).

finden. Weil er ausschließlich mit scharf dialysierten isoelektrischen Solen arbeitete, ist die Fehlerwahrscheinlichkeit infolge der Leitfähigkeit der Lösungen gering. Durch Kontrollbestimmungen mit Salzlösungen überzeugte er sich davon, daß die geringe Leitfähigkeit seiner Sole keinen Einfluß auf die Einstellung hatte.

Ferguson, Malone und Case[27]) haben bei 3,5 m den Einfluß des p_H auf die D.K. von Gelatinesolen untersucht. Sie finden für das isoelektrische Sol eine kleine Erniedrigung der D.K., für nichtisoelektrische Sole viel größere Erniedrigungen. Aber aus ihren Messungen an Kaliumchlorid und Kupfersulfat geht hervor, daß sie nicht imstande gewesen sind, den Einfluß der Leitfähigkeit hinreichend auszuschalten.

Bezüglich der Ergebnisse von verschiedenen Untersuchern bei größeren Wellenlängen verweisen wir auf den Artikel von Denekamp und Kruyt[28]), während bei Errera[29]) vollständige Dispersionskurven zwischen 2 m und 17000 m zu finden sind. Die von ihm untersuchten Eiweißstoffe haben bei kurzer Wellenlänge eine konstante D.K., die in einem Gebiet zwischen 2 m und 100 m zunimmt, um bei ungefähr 4000 m wieder konstant zu werden oder ein Maximum zu erreichen (vgl. Fig. 7).

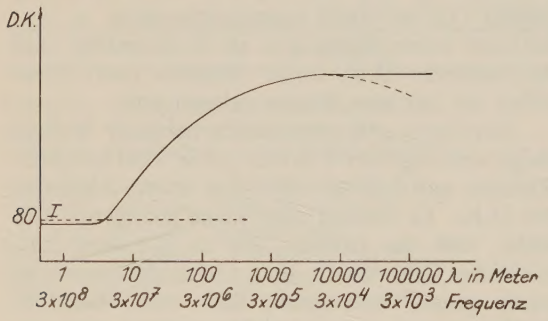


Fig. 7.
D.K. von Eiweißsolen als Funktion der Frequenz.

Was die kurzen Wellenlängen betrifft, so können wir folgern, daß bei keiner einzigen Untersuchung, die einer Kritik standhalten kann, Erniedrigungen der D.K. gefunden werden, die größer sind, als wir selbst gemessen haben. (Nur Kistler hat bei Gelatine bei noch viel kürzerer Wellenlänge einen etwas größeren Effekt festgestellt.)

Um dieses Ergebnis auslegen zu können, fragen wir uns, wie man die D.K. von Mischungen wird berechnen müssen[30]).

[27]) A. L. Ferguson, J. G. Malone und L. O. Case, J. Chem. Phys. **1**, 842 (1933); **2**, 94 (1934).
[28]) P. J. Denekamp und H. R. Kruyt, loc. cit.
[29]) J. Errera, loc. cit.

Soweit man früher aus den D.K.-Werten von Kolloiden quantitative Schlüsse gezogen hat[31]), wurde meistens von der Formel von Clausius-Mosotti ausgegangen:

$$P_m = P_0 (1-f) + P_1 \cdot f. \qquad (3)$$

P bedeutet die Polarisation pro Gramm. $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$; ε ist die D.K., d die Dichte, f die Gewichtskonzentration des gelösten Stoffes, $1-f$ die des Lösungsmittels. Der Index m gilt für die Mischung, 0 für das Lösungsmittel, 1 für den gelösten Stoff.

Diese Formel ist aber abgeleitet für den verdünnten Gaszustand. Sie gilt auch noch wohl ungefähr für molekulardisperse verdünnte Lösungen eines Dipolstoffes in einer dipolfreien Flüssigkeit. Sie gilt aber sicher nicht mehr, wenn die Moleküle des Lösungsmittels selbst ein Dipolmoment haben. In diesen Flüssigkeiten darf man nämlich die Stärke des inneren Feldes nicht mehr in Annäherung gleichsetzen zu

$$\underline{F} + \underline{E} + \frac{4\pi}{3} \underline{P} = \frac{\varepsilon + 2}{3} \underline{E}. \qquad (4)$$

Die Überlegungen, die zu dem Faktor $\frac{4\pi}{3}$ führten, gelten in diesem Falle nicht mehr[32]).

Überdies steckt in der Ableitung von Formel (3) die Voraussetzung, daß jedes Molekül sich in demselben Felde befindet (nämlich in dem inneren Felde des Gemisches). Bei kolloiden Dispersionen wird dies auch nicht mehr der Fall sein, so daß wir mit der Umformung des Feldes durch die in die Flüssigkeit gebrachten Teilchen Rechnung halten müssen.

Es besteht somit aller Grund, für die von uns untersuchten Systeme Formel (3) nicht anzuwenden, sondern nach einer Formel zu suchen, die für einen aus heterogenen Bestandteilen zusammengesetzten Körper gültig ist.

O. Wiener[33]) hat hierfür eine Theorie entwickelt und nachgewiesen, daß man verschiedene Formeln verwenden muß, je nach der Form der Teilchen, aus denen der Körper aufgebaut ist. Für kugelförmige Teilchen mit einer D.K. von ε_1,

[30]) Vgl. J. Th. G. Overbeek, Natuurwetenschappelijk tijdschrift **18**, 55 (1936).
[31]) N. Marinesco, loc. cit.; J. Errera, loc. cit.; P. J. Denekamp, Diss. (Utrecht 1933).
[32]) Vgl. hier über P. Debye und H. Sack, Handbuch der Radiologie Bd. VI/2, 69f.; W. Kuhn, Z. physik. Chem., Abt. A **175**, 1 (1935); J. Wyman jr., J. Amer. chem. Soc. **58**, 1482 (1936); L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 (1936).
[33]) O. Wiener, Abh. Sächs. Ges. (Math.-Phys. Kl.) **32**, 507 (1912).

die eingebettet sind in ein Medium mit der D.K. ε_0, gilt die Formel:

$$\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0}\delta = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0}. \quad (5)$$

Hierin ist ε die D.K. des Gemisches und δ die Volumenfraktion, die von den Kugeln eingenommen wird.

Für kleine δ und $\varepsilon_1 << \varepsilon_0$ geht diese Formel über in

$$\varepsilon = \varepsilon_0\left(1 - \frac{3}{2}\delta\right). \quad (6)$$

A. Piekara[34]) hat diese Formel an verschiedenen Emulsionen geprüft. Er findet kleine Abweichungen, die er glaubt der Ladung der Teilchen zuschreiben zu können.

Bruggeman[35]) gibt eine ausführliche Theorie über die D.K. von Mischungen. Eine seiner Schlußfolgerungen ist, daß für kugelförmige Teilchen und kleine Konzentrationen Formel (5) als richtig angesehen werden muß.

Wir wollen jetzt auch unsere Ergebnisse mit Formel (5) vergleichen. Für ε_1 haben wir stets den Wert 4 (Wasser = 80) angenommen. Solange ε_1 aber viel kleiner als ε_0 ist, ist der Einfluß von ε_1 auf die D.K. des Gemisches nur sehr klein[36]).

Die berechnete D.K. haben wir schließlich stets wieder in der D.K. von Wasser als Einheit ausgedrückt. In der letzten Spalte von Tabelle II findet man die D.K. berechnet nach Formel (5), die für kleine δ und für $\varepsilon_1 \approx 4$ hinreichend angenähert wird durch

$$\varepsilon = 1 - 1{,}4\,\delta.^{37}) \quad (7)$$

Aus Tabelle I ergibt sich bereits, daß die Erniedrigung der D.K. proportional der Gewichtskonzentration ist. Da nun Gewichtskonzentration und Volumenkonzentration zueinander proportional sind, ist hiermit einer Schlußfolgerung aus Formel (7) genügt.

Weiter sehen wir in Tabelle II, daß in einer Anzahl Fälle die berechnete und die gemessene D.K. sehr nahe beieinander liegen und daß in allen anderen Fällen eine Erhöhung der D.K. über die berechneten Werte festzustellen ist.

Wo ein Unterschied zwischen den D.K.-Werten, die bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden, vorhanden ist, liegt stets der Wert für hohe Temperatur über dem für niedrige.

Abgesehen von einer Ausnahme (Amylum) geht eine Abweichung der D.K. von dem berechneten Wert mit einem Unterschied in D.K. bei hoher und niedriger Temperatur gepaart.

Eine Zunahme der D.K. mit steigender Temperatur ist nur zu verstehen, wenn man annimmt, daß wir in einem Dispersionsgebiet gemessen haben und daß die Messung bei höherer Temperatur mit einer Messung bei niedrigerer Frequenz zu vergleichen ist.

Denn bei höherer Temperatur ist die Viskosität geringer und die Brown'sche Bewegung lebhafter. Hierdurch kann der Stoff seinen Gleichgewichtszustand im elektrischen Felde in kürzerer Zeit erreichen und das Dispersionsgebiet wird nach einer kürzeren Wellenlänge hin verschoben.

Die Methode, Dispersionen durch Variation nicht der Frequenz, sondern der Temperatur zu untersuchen, ist auch für homogene Systeme viel angewendet worden[38]).

Aus unseren Messungen ergibt sich somit, daß Natriumarabinat, Natriumagar und Gelatine alle Dispersion der D.K. zeigen. Bei Ovalbumin haben wir keine Dispersion gefunden, aber aus den Messungen von Errera wissen wir, daß bei niederer Frequenz tatsächlich Dispersion festzustellen ist. Von Amylum solubile ist bislang keine Dispersion festgestellt worden.

Was genau die Bedeutung dieser Erhöhung der D.K. bei niederen Frequenzen ist, ist bei der Wellenlänge, bei der wir gearbeitet haben, schwer herauszubringen, weil die Wirkung dort noch sehr klein ist. Wir verweisen hierfür auf die Messungen von Denekamp und Kruyt, während in dem Laboratorium in Utrecht noch eine ausführliche Untersuchung der D.K. hydrophiler Kolloide im Gange ist.

Bei hoher Frequenz haben wir niemals[39]) feststellen können, daß die D.K. niedriger war,

---

[34]) A. Piekara, Kolloid-Z. **58**, 283; **59**, 12 (1932).

[35]) D. A. G. Bruggeman, Ann. Physik (5) **24**, 636 (1935).

[36]) J. Errera, J. chim. physique **29**, 577 (1932) fand für verschiedene Eiweißstoffe im trockenen Zustand D.K.-Werte zwischen 4 und 5.

[37]) Wir können uns hier auch Rechenschaft geben von der Kontraktion [vgl. Anmerkung bei Formel (2)] auf die D.K. Die Volumkonzentration wird etwas größer sein, als wir nach (2) berechnet haben. Hierdurch wird ε etwas niedriger werden. Demgegenüber steht, daß jetzt die mittlere Dichte des Wassers höher als normal ist, wodurch ε wieder etwas erhöht wird. Nimmt man an, daß die D.K. des Wassers proportional der Dichte ist, so wird eine Volumenkonzentration, die 1,1mal so groß ist wie δ, berechnet nach (2), Formel (7) übergehen lassen in

$$\varepsilon = (1 + 0{,}1\,\delta)(1 - 1{,}4 \times 1{,}1 \times \delta) = 1 - 1{,}44\,\delta. \quad (7a)$$

Der Unterschied gegenüber (7) fällt noch in die Versuchsfehler.

[38]) Bezüglich Theorie und Literatur über Dispersion in flüssigen Systemen vgl. P. Debye und H. Sack, loc. cit. S. 148ff.

[39]) Die Unterschiede bei Ovalbumin (D.K. gemessen 0,979 und D.K. berechnet $0{,}980_5$) und bei Agar bei 24° (D.K. gemessen 0,981 und D.K. berechnet 0,983) fallen noch gerade innerhalb des Versuchsfehlers.

als aus Formel (7) folgen würde. Bei einigen der untersuchten Stoffe (Natriumarabinat, Natriumagar und Gelatine) befanden wir uns aber noch in dem Dispersionsgebiet, so daß nicht mit Sicherheit zu sagen ist, daß bei noch kürzerer Wellenlänge oder bei noch niedrigerer Temperatur die D.K. nicht doch noch unter den durch Formel (7) angegebenen Wert sinken wird.

Dennoch bestehen zwei Gründe, die dagegen sprechen, daß eine Erniedrigung der D.K. infolge von Hydratation bestehen soll:

1. Bei Ovalbumin ist die D.K. nicht abhängig von der Temperatur. Hier haben wir somit wohl in dem Gebiet I (Fig. 7) gemessen und hier stimmen berechnete und gemessene D.K.-Werte innerhalb des Versuchsfehlers.

2. Weder die Dehydratation, verursacht durch Zufügen von Tannin, noch die, welche durch Komplexkoazervation verursacht wird, geben Anlaß zu einem Steigen der D.K.

Wir glauben, aus diesen Gründen daher auch wohl annehmen zu dürfen, daß die Hydratation der lyophilen Kolloide zu einer Erniedrigung der D.K. keinen Anlaß gibt.

Wenn wir die Genauigkeit unserer Bestimmungen und Berechnungen in Rechnung setzen, können wir sagen, daß die Menge Wasser, die durch 1 g kolloiden Stoff dielektrisch gesättigt wird, höchstens 0,1 g betragen kann.

Bei Agar wird dann die Messung bei niederer Temperatur gerade in Gebiet I fallen. Bei Gelatine und Natriumarabinat befinden wir uns auch bei der niedrigsten Temperatur, bei der gemessen wurde, noch im Dispersionsgebiet.

Warum bei Amylum solubile die D.K. merklich höher ist als aus den Berechnungen folgt, während von Dispersion so gut wie nichts zu merken ist, wollen wir dahingestellt sein lassen. Möglicherweise kann hier Formel (5) nicht angewendet werden, weil die Teilchen nicht kugelförmig sind oder selbst eine hohe D.K. besitzen.

Die Tatsache, daß die Wasserbindung durch Hydratation keine Erniedrigung der D.K. mit sich bringt, wollen wir noch mit dem folgenden in Zusammenhang bringen.

Nach der Theorie von Debye und Langevin über die Abhängigkeit der D.K. von der Feldstärke würde in einem Feld von 100000 Volt/cm die D.K. von Wasser um 13,9 Proz. gesenkt sein müssen.

Malsch[40]) hat nun versucht, diese Erniedrigung zu messen. Er fand aber, daß die D.K. bei 100000 Volt/cm nur um 0,11 Proz. gesenkt war. Das Wasser ist also dielektrisch viel weniger leicht zu sättigen, als aus der einfachen Theorie folgen würde. Dies kann darauf hinweisen, daß auch in normalem Wasser die Dipole durch ihre Umgebung bereits ziemlich stark fixiert sind, so daß eine äußere Kraft, die sie noch etwas kräftiger festhält, relativ nicht einen so großen Einfluß mehr hat.

Hiermit kommt überein, daß in den neueren Messungen die von Sack[41]) berechnete Erniedrigung der D.K. von Elektrolytlösungen nicht gefunden worden ist.

Als wichtigste Folgerungen aus dieser Untersuchung wollen wir am Schluß folgende nennen:

1. Alle Andeutungen, die man bisher dafür hatte, daß eine Hydratation eine Erniedrigung der D.K. von hydrophilen Kolloiden verursachen sollte, beruhen auf fehlerhaften Messungen oder falscher Auslegung.

2. Auch in der vorliegenden Untersuchung wurde kein Anhalt dafür gefunden, daß ein derartiger Effekt besteht. In keinem Falle haben wir eine Erniedrigung der D.K. gefunden, die mit dem vollständigen Fixieren von mehr als 0,1 g Wasser für 1 g Kolloid übereinstimmt.

3. Alle hydrophilen Kolloide zeigen Dispersion der D.K. Es ist der Mühe wert, diese Erscheinung bei den niederen Frequenzen, wo sie mehr ausgesprochen sein muß, näher zu untersuchen.

Zusammenfassung.

1. Bei einer Wellenlänge von 0,857 m wurden mit einer Resonanzmethode Messungen der D.K. an einer Anzahl lyophiler Kolloide ausgeführt. Besondere Sorgfalt wurde auf die Berücksichtigung der Leitfähigkeit der Sole verwendet. Die erreichte Genauigkeit betrug 0,1—0,2 Proz. der D.K.

2. In allen untersuchten Fällen war die D.K. niedriger als die von Wasser. Die Erniedrigung war proportional der Konzentration des Kolloides.

3. Berechnet man die D.K. nach einer einfachen Mischungsregel, beruhend auf der Theorie von Wiener, so scheinen dann alle D.K.-Werte höher zu sein als der berechnete Wert.

4. Der Einfluß der Temperatur auf die D.K. wurde über das Bereich 20—49° hin untersucht. Es zeigte sich, daß gewisse Kolloide in dem untersuchten Gebiet Dispersion der D.K. zeigen (Agar, Gelatine, Gummiarabikum).

5. Auch wurde der Einfluß von Gelbildung,

[40]) J. Malsch, Physik. Z. **30**, 837 (1929).

[41]) H. Sack, Physik. Z. **28**, 199 (1927).

p_H, Zusatz von Salzen und Tannin und der Einfluß von Komplexkoazervation auf die D.K. geprüft.

6. Die allgemeine Schlußfolgerung ist, daß keine Erniedrigung der D.K. infolge von Hydratation festzustellen ist.

Die vorliegende Untersuchung wurde in dem Laboratorium für physikalische Chemie der Universität in Gent ausgeführt. Wir sind dem Nationaal Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek dankbar, daß er uns die Möglichkeit gegeben hat, die kostspielige Apparatur anzuschaffen.

Über Kapillarsysteme, XIX/5.

Die Durchlässigkeit kanal-, gerüst- und netzartiger Kapillarsysteme für Gase. (Experimenteller Teil.)

Von Erich Manegold. (Eingegangen am 4. August 1937.)

(Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden.)

In der vorhergehenden Mitteilung wurden die theoretischen Voraussetzungen zur Entwicklung der verschiedenen Durchlässigkeitsbegriffe dargelegt und für die Schichtenströmung der Flüssigkeiten und Gase, für die Molekularströmung und die Effusion der Gase bestimmte Durchlässigkeitsgrößen definiert, die für die innere Hohlraumstruktur der Kapillarsysteme charakteristisch sind. Diesem theoretischen Teil folgt jetzt die experimentelle Ergänzung, die sich im wesentlichen nur mit der Schichtenströmung befaßt, da die beiden anderen Strömungsarten relativ wenig oder gar nicht an Kapillarsystemen untersucht wurden.

Bei der Auswahl der hier zu besprechenden Experimentalarbeiten mußten alle diejenigen von vornherein ausscheiden, bei denen die angegebenen Versuchsdaten nicht zur Berechnung der „spezifischen Gasdurchlässigkeit" ausreichten. Dadurch verringert sich die Zahl der zu behandelnden Arbeiten beträchtlich. Von den übrigbleibenden scheiden für spätere Strukturberechnungen diejenigen aus, bei denen das Hohlraumvolumen pro ccm des Aggregates nicht angegeben wurde oder nicht berechenbar ist. In dieser Arbeit werden sie jedoch berücksichtigt, da die Kenntnis der „spezifischen Durchlässigkeit" allein uns schon eine größenordnungsmäßige Einreihung der Kapillarsysteme nach abnehmender Kapillarweite gestattet.

Wenn hier auch Arbeiten berücksichtigt werden, die sich mit der Durchlässigkeit von Flüssigkeiten beschäftigen, so geschieht das im allgemeinen nur zu Vergleichszwecken und zur Prüfung der Theorie. Eine umfangreiche — aber keineswegs erschöpfende — Übersicht über die „Spezifische Durchlässigkeit" verschiedener Kapillarsysteme für Flüssigkeiten (insbesondere Wasser und wässerige Lösungen) findet sich an anderen Stellen[1]).

1. Die Gasdurchlässigkeit von Zellulose- und Zelluloseestermembranen.

Wir behandeln hier die Untersuchungen von F. T. Carson[2]) über die Luftdurchlässigkeit von Papiermembranen und die entsprechenden Messungen von Manegold und Solf[3]) an Papier-, Cellophan- und Nitrozellulosemembranen und an dem Schwebstoff- und Kohle-Filter einer Gasmaske.

a) F. T. Carson.

Das von Carson benutzte Darcymeter stellt eine komplizierte Neukonstruktion dar, mit der sich die Luftdurchlässigkeit von Membranen sehr genau bestimmen läßt. Es mißt die Stärke des Luftstroms mit Hilfe geeichter Kapillarströmungsmesser.

Die untersuchten Papiermembranen sind leider nur durch ihre Gasdurchlässigkeit und ihre Membrandicke charakterisiert. Strukturberechnungen können nicht ausgeführt werden, da die Größe des Hohlraumvolumens nicht gemessen wurde (Tabelle I).

---

[1]) Manegold, Hofmann und Solf, Kolloid-Z. **56**, 267 (1931); **57**, 23 (1931); Manegold und Hofmann, Biochem. Z. **243**, 51 (1931); Manegold, Kolloid-Z. **78**, 129 (1937).

[2]) F. T. Carson, Bur. Standards J. Res. **12**, 567, 587 (1934). „A sensitive Instrument for Measuring the Airpermeability of Paper and other Sheet-Materials. Effekt of experimental Conditions on the Measurement of Airpermeability of Paper."

[3]) E. Manegold und K. Solf, Papierfabrikant **1937**, Heft 34, 321.

Tabelle I. Membranfläche: $F = 100$ qcm. Versuchstemperatur: 21° C. Viskositätskoeffizient der Luft: $\eta_l = 1{,}85 \cdot 10^{-7}$. Relative Luftfeuchtigkeit: 10—65 Proz. Treibende Druckdifferenz: $p_e - p_a = 0$ bis 4 g/qcm. Der Faktor $\frac{2\,p}{p_e + p_a}$ ist nahezu $= 1$.

Nr.	Papierbezeichnung	Dicke d cm	Gasdurchlässigkeit D_G	Spez. Gasdurchlässigkeit $D_G d \cdot \eta$
C 1	Strohpappe (Strawboard)	$9{,}5 \cdot 10^{-2}$	$19{,}9 \cdot 10^{-3}$	$350 \cdot 10^{-12}$ [4])
C 2	Geklebte Pappe (lined board)	11,0	5,7	116,7
C 3	Heftpappe (Tag board)	4,0	11,9	88,0
C 4	Zeitungsdruckpapier (Newsprint)	0,8	51,7	76,5
C 5	Kraftpackpapier (Wrapping no. 2 Kr) . .	1,25	26,9	62,2
C 6	Maschinenfertiges Bücherpapier (Machine-finish. book.)	0,90	17,1	28,5
C 7	(Machine-finish. book.)	1,40	4,91	12,7
C 8	Durchschlagsseidenpapier (Manifold tissue)	0,65	6,44	7,75
C 9	Buchbinderpappe (Binders board)	23,0	0,14	6,10
C 10	Hochsatiniertes Bücherpapier (Supercalendd. book)	0,75	3,12	4,32
C 11	Werttitelpapier (Bond)	1,55	1,13	2,41
C 12	Stereotypiepapier (Stereotyp. tiss.) . . .	0,40	2,74	2,03
C 13	Landkartenpapier (Map-paper)	0,65	1,07	1,28
C 14	Gestrichenes Bücherpapier (Coated book)	0,90	0,68	1,14
C 15	Pergament-(Dokumenten-)Papier (Parchment deed)	1,65	0,21	0,64
C 16	Pergamynpapier (Glassine)	0,40	0,17	0,12

Vergrößert man die treibende Druckdifferenz auf 10—12 g/qcm, so nimmt die „Spezifische Durchlässigkeit" bei fast allen Membranen ab. Diese Abnahme beträgt bei den meisten Membranen etwa 0,5 Proz.

Die Abnahme vergrößert sich bei der Sorte:

C 4 auf 1,2 Proz.
C 12 auf 9,3 Proz.
C 16 auf 15,4 Proz.
C 8 auf 36,8 Proz.

Die Reproduzierbarkeit der $D_G d\eta$-Werte beträgt unter gleichen Versuchsbedingungen im Mittel $\pm$ 0,5 Proz. Bei sehr undurchlässigen Papieren scheint die Reproduzierbarkeit schlechter zu sein.

Untersucht man die Durchlässigkeit der Papiere an verschiedenen Proben desselben Papierbogens, so ergeben sich stark unterschiedliche D_G-Werte, die die Ungleichmäßigkeit des Papiers deutlich hervortreten lassen, z. B.:

Tabelle II.

Papiersorte	Proben: 1	2	3	4	5
Werttitelpapier	$1{,}098 \cdot 10^{-3}$	1,13	1,18	1,233	1,258
Werttitelpapier	20,61	25,21	31,47	35,56	40,19
Hauptbuchpapier	2,42	3,20	3,89	4,70	5,60
Landkartenpapier	0,641	0,831	0,926	1,205	1,407
Strohpappe	16,06	16,75	17,32	17,62	19,71

Die Luftfeuchtigkeit beeinflußt die Durchlässigkeit in recht unregelmäßiger Weise: Einige Papiersorten verändern ihre D_G-Werte bei wechselnder Luftfeuchtigkeit (von 10—65 Proz.) nur recht wenig

Vervielfältigungspapier + 0,1 Proz.
Strohpappe — 0,7 Proz.

während andere Sorten größere Unterschiede aufweisen

hochsatiniertes Bücherpapier + 11,4 Proz.
gestrichenes Bücherpapier — 8,4 Proz.

Die + - und — -Zeichen sollen andeuten, daß bei einigen Sorten die Gasdurchlässigkeit mit wachsender Luftfeuchtigkeit zunimmt, und bei anderen abnimmt.

Stellt man aus einer gegebenen Fasersuspension Papiermembranen verschiedener Dicke her

[4]) Aus Gründen der Übersichtlichkeit tabellieren wir den Zahlenwert der spezifischen Durchlässigkeit in der Regel als Vielfaches von 10^{-12}. Die dabei oft auftretende Häufung von Nullen ist nicht zu vermeiden. Eine Angabe der Meßgenauigkeit ist natürlich dadurch nicht ausgedrückt.

(d = 0,0085 cm bis 0,021 cm), so zeigt sich, daß die Gasdurchlässigkeit der Dicke umgekehrt proportional ist, nur die dünnsten Membranen zeigen zu kleine D_G-Werte. Das Raumgewicht war jedoch bei allen Membranen konstant (0,68).

Daß die Luftdurchlässigkeit der Membrandicke umgekehrt proportional ist, zeigt sich besonders deutlich, wenn man zwei Membranen bekannter Durchlässigkeit übereinander legt und ihre gemessene Luftdurchlässigkeit mit der berechneten vergleicht. Bezeichnet man die Durchlässigkeit der ersten Membran mit D_{G_1} und die der zweiten mit D_{G_2}, so muß — wenn obige Beziehung Geltung besitzt — die Durchlässigkeit der übereinander geschichteten Membranen

$$\frac{D_{G_1} \cdot D_{G_2}}{D_{G_1} + D_{G_2}}$$

betragen.

Rechnung und Messung stimmten auf einige Promille ausgezeichnet überein.

Diese Befunde sind deshalb sehr wichtig, weil sie beweisen, daß sich die Papiermembranen wie ein kanal- oder gerüstartiges Kapillarsystem verhalten und nicht wie ein netzartiges Lochsystem, dessen Gasdurchlässigkeit von der Dicke unabhängig ist (vgl. vorhergehende Mitteilung).

b) E. Manegold und K. Solf.

Für unsere Reihenmessungen fertigten wir für Flüssigkeiten und Gase zwei verschiedene Darcymeter an, deren ausführliche Beschreibung wir vor kurzem in dieser Zeitschrift veröffentlichten[5]).

Die Durchlässigkeit für CCl_4 bestimmten wir nach der Methode des „Fallenden Meniskus".

Hier wird die Membran in einer besonderen Vorrichtung an dem unteren Ende eines kalibrierten senkrecht stehenden Meßrohres (Querschnitt = $R^2\pi$) eingespannt. Dann füllt man das Rohr bis zur Niveauhöhe h_0 mit CCl_4 und mißt die Fallzeiten (t) des Meniskus bis zum Erreichen einer beliebigen Niveauhöhe h_t.

Die Durchlässigkeit der Membran findet man nach der Formel:

$$D = \frac{R^2\pi}{\varrho F t 0{,}4343} \log \frac{h_0}{h_t}, \qquad (21)$$

ϱ = spezif. Gewicht des CCl_4.

Zur weiteren Kennzeichnung der Membranen wurde das spezifische Gewicht der Membransubstanz (ϱ), die Membrandicke (d) und das Hohlraumvolumen pro ccm der Membran (W) ermittelt.

[5]) Manegold, Kolloid-Z. **78**, 129 (1937).

Das spezifische Gewicht wurde nach der Verdrängungsmethode bestimmt: Papierflächen von 1000 bis 3000 qcm wurden als Rollen in einem Glasgefäß von bekanntem Volumen untergebracht und bis zur Gewichtskonstanz mit einer Ölpumpe entgast. Zur Bestimmung des Volumens der Papiersubstanz wurden Wasser bzw. CCl_4 in das evakuierte Gefäß hineingelassen.

Der tabellierte Wert des spezifischen Gewichtes stellt den Mittelwert aus diesen beiden Messungen dar.

Die Membrandicke wurde in den meisten Fällen mit einem Mikrometer bestimmt.

Das Hohlraumvolumen der wasserfreien Membranen (W_t) ergibt sich aus der Gleichung:

$$W_t = 1 - \frac{\varrho_P}{\varrho},$$

worin ϱ_P das spezifische Raumgewicht der entgasten Papiere bezeichnet.

Zur Bestimmung des Hohlraumvolumens der mit Wasser bzw. CCl_4 durchtränkten Membranen (das wir hier mit dem Kapillarvolumen identifizieren) wurden folgende Gleichungen benutzt:

$$W = \frac{G_n - G_t}{V_n}$$

für wassergetränkte Membranen

$$W = \frac{V_n - \frac{G_t}{\varrho}}{V_n}$$

für Wasser- bzw. CCl_4-getränkte Membranen.

G_n = Naßgewicht der im Vakuum durchtränkten Membran vom Volumen V_n.

G_t = Trockengewicht derselben Membran vom Volumen V_t nach achttägigem Aufenthalt im H_2SO_4-Exsikkator.

Das Hohlraumvolumen stark quellbarer Membranen, deren Hohlraumvolumen im trockenen Zustand (W_t) bekannt ist, kann man auch durch Messung der prozentualen Quellungen der Länge (p), der Breite (q) und der Dicke (r) nach folgender Formel berechnen:

$$W = 1 - \frac{V_t}{V_n}(1 - W_t).$$

Da p und q in allen Fällen gegen r zu vernachlässigen war, so konnte für das Volumen der gequollenen Membran eingesetzt werden:

$$V_n = V_t\left(1 + \frac{p+q+r}{100} + \frac{r(q+p)}{10\,000}\right). \qquad (22)$$

Nach dieser Methode sind die W-Werte der gequollenen Papiermembranen berechnet.

Tabelle III. Die Kennzeichnung der untersuchten Membranen.

Nr.	Bezeichnung. Papiermembranen	Spezifisches Packungsgewicht ϱ_P	Spezifisches Gewicht ϱ
P 1	Filtrierpapier aus 100 Proz. Baumwolle	0,46	1,57
P 2	Sulfitpapier aus 100 Proz. Sulfitzellstoff	0,71	1,56
P 3	Hochspannungskabelpapier, saugfäh. Kraftzellstoff	0,64	1,59
P 4	Patronenpapier, geleimt Sulfitzellstoff	0,93	1,66
P 5	Bücherpapier, geleimt	0,98	1,71
P 6	Telephonkabelpapier aus Kraftzellstoff, satiniert	0,755	1,49
P 7	Telephonkabelpapier aus Kraftzellstoff, unsatiniert	0,56	1,53
P 8	Zeichenpapier	0,77	1,61
P 9	Detailzeichenpapier 62 g/qcm	1,05	1,545
P 10	Detailzeichenpapier 52 g/qm	0,83	1,49
M 2) M 280	Nitrozellulosemembranen (Membranfilter)		1,605
Cphn.	Cellophan		1,467
SFG.	Schwebstoff-Filter einer Gasmaske	0,50	1,52

Nr.	Im trocknen Zustand (8 Tage im H_2SO_4-Exsikkator). Dicke d cm	Hohlraumvolumen W_t	Im wassersatten Zustand (8 Tage gewässert). Dicke d cm	Hohlraumvolumen W_n
P 1	$1{,}45 \cdot 10^{-2}$	0,71	$1{,}92 \cdot 10^{-2}$	0,79
P 2	1,13	0,55	1,86	0,73
P 3	1,35	0,60	2,09	0,75
P 4	1,52	0,44	2,63	0,69
P 5	1,10	0,425	2,08	0,71
P 6	0,25	0,49	0,43	0,725
P 7	0,32	0,63	0,45	0,76
P 8	4,10	0,52	6,23	0,70
P 9	0,68	0,32	1,29	0,68
P 10	0,63	0,44	1,04	0,70
M 2	1,00	0,65	1,10	0,72
M 4	1,00	0,63	1,20	0,70
M 4a	0,95	0,60	1,05	0,68
M 3	0,75	0,63	0,85	0,70
M 12	1,10	0,59	1,15	0,67
M 40	0,58	0,51	0,60	0,56
M 32	0,60	0,51	0,70	0,56
M 160	0,35	0,42	0,35	0,45
M 190	0,35	0,40	0,37	0,40
M 280	0,35	0,41	0,38	0,41
Cphn.	0,38	—	0,605	0,59
SFG.	15,20	0,667	—	—
Filtrierpapier	2,1	—	—	—

Die Kennzeichnung der Membranen lieferte folgende allgemeine Ergebnisse: Die Tränkung mit CCl_4 im Vakuum vollzog sich ohne merkbare Quellung, so daß man das mit CCl_4 gefüllte Kapillarsystem ohne großen Fehler mit dem lufterfüllten Kapillarsystem identifizieren kann.

Die Tränkung mit Wasser führte stets zu Quellungen, die nur bei den Membranfiltern sehr gering waren, aber für die Papier- und Cellophanmembranen beträchtliche Werte annahmen.

Nach einem zweitägigen Aufenthalt unter Wasser war das Quellungsmaximum in der Regel erreicht.

In welchem Ausmaß das spezifische Gewicht der „Papiersubstanz" durch Füll-, Klebe- und Imprägnierstoffe verändert wurde, haben wir nicht näher untersucht, da man derartige Messungen am zweckmäßigsten nicht an fabrikfertigen, sondern an selbst hergestellten Papiermembranen ausführt.

Eine Schätzungsgrundlage bieten uns jedoch die Angaben von P. Klemm[6]). Der Verfasser gibt die technischen Anwendungsgrenzen der gebräuchlichsten Füllstoffe an und berechnet daraus das Volumen, das sie in 100 g des fertigen Papiers einnehmen.

Tabelle IV.

Gew.-Proz. des Füllstoffs p Proz.	Volumina der Füllstoffe in 100 g Papier: Kaolin $\varrho_F=2{,}2$ ccm	Barium-sulfat $\varrho_F=4{,}4$ ccm	Kalziumsulfat gebrannt $\varrho_F=2{,}9$ ccm	Kalziumsulfat wasserhalt. $\varrho_F=2{,}3$ ccm
1	0,455	0,227	0,345	0,435
5	2,275	1,135	1,725	2,175
10	4,550	2,270	3,450	4,350
20	9,100	4,540	6,900	8,700
30	13,650	6,810	10,350	13,050

Setzt man das spezifische Gewicht der Fasersubstanz gleich 1,5, so kann man das spezifische Gewicht des mit Füllstoff versetzten Papiers (ϱ) nach folgender Formel berechnen:

$$\varrho = \frac{100}{(100-p)/1{,}5 + p/\varrho_F}, \qquad (23)$$

[6]) P. Klemm, Wbl. Papierfabrikat. **1930**, 1. „Flächeneinheitsgewicht und Raumeinheitsgewicht von Papier."

worin ϱ_F das spezifische Gewicht des Füllstoffs bezeichnet.

Für die von Klemm angegebenen Füllstoffe und Anwendungsgrenzen findet man dann:

Tabelle V.

p Proz.	Spezifisches Gewicht des mit Füllstoff versetzten Papiers: Kaolin ccm	Barium-sulfat ccm	Kalziumsulfat gebrannt ccm	Kalziumsulfat wasserhalt. ccm
1	1,519	1,512	1,51	1,509
5	1,53	1,555	1,541	1,53
10	1,55	1,605	1,578	1,555
20	1,602	1,73	1,66	1,612
30	1,66	1,872	1,755	1,675

Die von uns gefundenen Werte liegen also durchaus innerhalb dieser Grenzen. Es ist aber zu beachten, daß außer diesen Füllstoffen auch noch anderes Füll- und Imprägniermaterial in einigen der von uns untersuchten Papiermembranen anwesend ist.

Das größte Hohlraumvolumen, das von Klemm an schafwollhaltigen Kalanderpapieren gemessen wurde, betrug $W = 0{,}80$ ($\varrho_P = 0{,}30$).

Bei den Luft-Durchlässigkeitsmessungen konnte die Größe des Eintrittsdruckes (p_e) der Größe des herrschenden Atmosphärendruckes (p) stets gleichgesetzt werden, da der Unterschied kleiner als 1 g/qcm war.

Die in der Spalte „Treibende Druckdifferenz" aufgeführten Zahlen sind die beiden Extremwerte des Druckbereichs, in welchem in der Regel 8—12 Einzelmessungen bei verschiedenen Drukken ausgeführt wurden.

Die Spalte „Luftdurchlässigkeit" bzw. „Spezifische Durchlässigkeit" enthält Zahlenwerte, die das Mittel aus den 8—12 Einzelmessungen darstellen. Bei großen Abweichungen sind die Streugrenzen statt des Mittelwerts eingetragen.

Die Abweichungen vom Mittelwert betragen im allgemeinen ca. 3 Proz.

Die maximalen Abweichungen betragen 2 bis 5 Proz. derart, daß mit wachsender Druckdifferenz die „Spezifische Durchlässigkeit" abnimmt.

Große Streuungen zeigten sich nur bei den sehr dünnen und sehr dichten Papiermembranen (P6, P9, P10) und beim Cellophan.

Bei der Membran P6 können Beschädigungen aufgetreten sein, da das dünne Papier beim Ein-

Tabelle VI. Die Luftdurchlässigkeit und die „Spezifische Durchlässigkeit" der untersuchten Membranen.

Membranfläche: $F = 3{,}98$ qcm. Versuchstemp.: 19,5° C. Viskositätskoeffizient der Luft $\eta = 1{,}84 \cdot 10^{-7}$;
18,0° C. „ „ „ $\eta = 1{,}83 \cdot 10^{-7}$.
Relative Luftfeuchtigkeit: 44 bis 50 Proz.

Nr.	Druck im Volum-meßraum $p = p_e$ g/qcm	Treibende Druckdiffer. $p_e - p_a$ g/qcm		Luftdurchlässigkeit D_G	Spez. Durchlässigkeit $D_G d \cdot \eta$
SFG.	1020	10,20 bis 106,5		$646{,}7 \cdot 10^{-3}$	$18100 \cdot 10^{-12}$
FP.	1010	0,24	2,60	1800	6930
M 2	1010	0,23	2,0	198,0	366
M 4	1008	0,54	3,85	84,5	155
M 4a	1008	0,77	2,97	64,6	113
M 3	1008	0,30	4,37	76,1	105
M 12	1010	0,69	24,57	13,3	26,8
M 40	1011	1,37	46,20	12,05	12,9
M 32	1011	1,11	42,73	6,98	7,7
M 160	1015	3,48	33,41	5,74	3,7
M 190	1015	2,09	28,01	5,19	3,35
M 280	1010	4,04	22,36	2,82	1,82
P 1	1045	0,82		245,0	650,0
P 2	1011	1,08	18,06	23,9	49,4
P 3	1011	0,97	138,0	2,92	7,21
P 4	1011	0,95	320,0	1,48	4,11
P 5	1011	0,99	321,0	1,00	2,01
P 6	1015	10,0	1000,0	1,2 bis 0,12	0,5 bis 0,05
P 7	1030	10,0		0,06	0,036
P 8	1045	10,2		0,025	0,192
P 9	1023	136,0		0,004—0,0008	0,005—0,001
P 10	1023	137,0		0,0008—0,00008	0,001—0,0001
Cphn.	1012	194	996,0	0.004—0,00004	0,003—0,00003

spannen sehr leicht riß. Bei P9, P10 und dem Cellophan ist die Gasdurchlässigkeit so gering, daß in den langen Versuchszeiten unkontrollierbare Temperatureinflüsse nur unvollkommen ausgeschaltet werden konnten. Der Zahlenwert für P7 beruht nur auf einer Messung, bei der die Membran nur mit einer Siebplatte gestützt war. Bei den übrigen Papiermembranen lag zwischen der Siebplatte und der Membran noch Filtrierpapier von gleicher Flächengröße wie die wirksame Membranfläche. Ein merkbarer Einfluß des zwischengelegten Filtrierpapiers auf die Luftdurchlässigkeit war nicht vorhanden. Spannte man die Papiermembran ohne Stütze frei ein, so ergaben sich etwas kleinere D_G-Werte. Bei den Membranfiltern zeigte sich das umgekehrte Verhalten. Hier war die Luftdurchlässigkeit der frei eingespannten Membranen etwa um 5 bis 10 Proz. größer als bei Auflage auf eine Messingsiebplatte mit zwischengelegtem feinmaschigem Drahtnetz.

Um die Luftdurchlässigkeit der sehr dichten Membranen genauer messen zu können, kommt man mit dem von uns konstruierten Darcymeter nicht mehr aus — auch das von Carson benutzte Instrument wird hier versagen — denn es handelt sich hier wahrscheinlich nicht mehr ausschließlich um eine laminare Gas-Strömung, sondern auch um Diffusionsvorgänge, die auf andere Weise bequemer und genauer zu messen sind. Wir werden an anderer Stelle darauf zurückkommen.

Es war nun von Interesse, festzustellen, ob die „Spezifische Durchlässigkeit" der Membranen wirklich eine konstante Größe darstellt — gleichgültig, ob man sie mit Luft, Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff mißt.

Für grobe Kapillarsysteme, wie Sandsteine, Sandschüttungen usw., stimmt — wie wir später sehen werden — die Theorie mit dem Experiment sehr gut überein. Bleibt diese Übereinstimmung auch bei sehr engen Kapillarsystemen bestehen?

Es zeigte sich sehr bald, daß zur Entscheidung dieser Frage auf die Verwendung der Papiermembranen verzichtet werden mußte, denn diese zerfasern — besonders im Wasser — derartig leicht, daß man keine reproduzierbaren D-Werte angeben kann. Bei den Membranfiltern tritt dieser Übelstand nicht auf.

Die Tabelle VII läßt erkennen, daß die „Spezifische Durchlässigkeit" der Membranfilter für H_2O und CCl_4 etwa nur $^1/_6$ des für Luft gefundenen Wertes beträgt, und daß — im allgemeinen — der CCl_4-Wert etwas höher liegt als der H_2O-Wert.

Der Grund dieser Abweichung ergibt sich vielleicht aus der Vorstellung, daß in den engen Kapillarsystemen der Viskositätskoeffizient der Flüssigkeiten stärker anwächst als der der Luft. Weitergehende Folgerungen wollen wir jedoch aus diesen Ergebnissen nicht ziehen, da hierüber erst noch besondere Untersuchungen auszuführen sind.

Tabelle VII. Die „Spezifische Durchlässigkeit" der Membranfilter.

a) Gemessen mit Luft: $19{,}5^0 = 1{,}84 \cdot 10^{-7}$.
b) Gemessen mit CCl_4: $19{,}0^0 = 1{,}00 \cdot 10^{-5}$.
c) Gemessen mit H_2O: $17{,}0^0 = 1{,}11 \cdot 10^{-5}$.

Nr.	Luft	CCl_4	H_2O
M 2	$366 \cdot 10^{-12}$	$79{,}3 \cdot 10^{-12}$	$72{,}5 \cdot 10^{-12}$
M 4	155	29,6	30,1
M 3	113	27,1	18,5
M 12	26,8	16,3	16,8
M 40	12,9	2,03	1,79
M 32	7,7	1,83	1,36
M 160	3,7	0,69	0,28

Tabelle VIII. Die Luftdurchlässigkeit des Schwebstoff-Filters einer Gasmaske (vgl. Fig. 1). a) Gemessen am eingebauten Filter (ohne Kohleschicht). Membranfläche: $F = 550$ qcm. Membrandicke: $d = 0{,}152$ cm. Versuchstemperatur: $17{,}5^0$, $\eta = 1{,}83 \cdot 10^{-7}$. Relative Feuchtigkeit: 47 Proz. b) Gemessen an einem Filterausschnitt. Membranfläche: $F = 3{,}98$ qcm. Versuchstemperatur: 18^0, $\eta = 1{,}83 \cdot 10^{-7}$. Relative Feuchtigkeit: 44 Proz.

Druck im Volummeßraum $p = p_e$ g/qcm	Treibende Druckdiff. $p_e - p_a$ g/qcm	Luftdurchlässigkeit D_G	Spezifische Durchlässigkeit $D_G d \eta$
	Filter a:		
1019	0,41	$407 \cdot 10^{-3}$	$11550 \cdot 10^{-12}$
1019	0,73	310	8800
1019	1,17	264	7470
1019	1,91	214	6060
1019	2,50	189	5460
1019	2,90	172	4880
	Filter b:		
1020	10,2	660	18700
1020	19,3	670	19000
1020	27,35	649	18400
1020	31,75	652	18500
1020	43,8	656	18600
1020	48,58	651	18450
1020	57,45	635	18000
1020	67,05	640	18120
1020	83,1	630	17850
1020	106,5	624	17700
	Mittel aus b:	$646{,}7 \cdot 10^{-3}$	$18332 \cdot 10^{-12}$

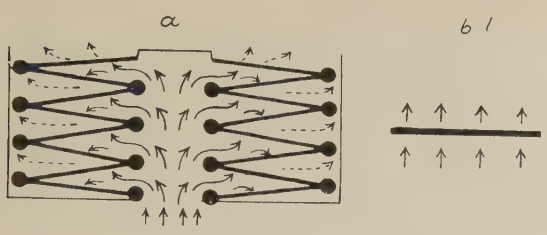


Fig. 1

Interessant ist hier der große Unterschied in dem Durchlässigkeitsverhalten des Schwebstoff-Filters, je nachdem ob das Filter in der ziehharmonikaartigen Anordnung innerhalb der Gasmaske (*a*) oder ob ein kleiner Filterausschnitt in der planen Anordnung innerhalb der Doppelkammer des Darcymeters (*b*) untersucht wird.

Im ersteren Fall ist nicht nur der Absolutwert der Luftdurchlässigkeit wesentlich kleiner als im zweiten Fall, sondern er nimmt auch mit wachsender Druckdifferenz sehr stark ab, während der Zahlenwert der Luftdurchlässigkeit im zweiten Fall nahezu konstant bleibt.

Wir glauben, daß diese Unterschiede auf die verschiedene Lage des Filters zum eintretenden Luftstrom zurückzuführen sind. In der Gasmaske trifft die eintretende Luft stets unter einem spitzen Winkel auf die Filterfläche und je schneller die Luft einströmt — d. h. je größer die treibende Druckdifferenz wird — desto spitzer wird dieser Winkel, desto weniger wird die gesamte Filterfläche ausgenutzt bzw. desto größer wird der Atemwiderstand. In der planen Anordnung trifft die Luft stets unter einem Winkel von 90° auf das Filter. Die Ausnutzung der Filterfläche und die Höhe des Atemwiderstandes sind deshalb in dem hier untersuchten Druckbereich von der Größe der treibenden Druckdifferenz unabhängig.

Vielleicht könnte man die eintretende Luft durch besonders geformte Leitflächen unter einem günstigeren Eintrittswinkel auf das eingebaute Schwebstoff-Filter dirigieren.

Für die Luftdurchlässigkeit der in einen besonderen Behälter, dessen Innenwand mittels Paraffin durch eine Kornschicht ausgekleidet war (vgl. S. 287), eingerüttelten Gasmaskenkohle fanden wir folgenden Mittelwert:

Versuchsbedingungen:

$F = 113$ qcm, $d = 13{,}7$ cm, $t^0 = 18^0$, $\eta = 1{,}83 \cdot 10^{-7}$, $(p_e - p_a) = 0{,}1$ bis $0{,}4$ g/qcm, $D_G = 600\ 10^{-3}$, $D_G d\eta = 15100000 \cdot 10^{-12}$.

Unter denselben Bedingungen erhielten wir für eine eingerüttelte Schüttung von

Aktivkohle ($d = 12{,}5$ cm):

$$D_G = 705 \cdot 10^{-3} \cdot D_G d\eta = 16200000 \cdot 10^{-12}.$$

Kieselgur ($d = 5{,}1$ cm):

$$D_G = 1980 \cdot 10^{-3} \cdot D_G d\eta = 18500000 \cdot 10^{-12}.$$

2. Die Wasserdurchlässigkeit verschiedener Holzarten.

In der Literatur haben wir keine für uns geeigneten Untersuchungen über die Gas- bzw. Wasserdurchlässigkeit gewachsenen Holzes vorfinden können. Wir greifen deshalb auf bislang nicht veröffentlichte ältere Messungen von Manegold und R. Hofmann zurück:

Aus lufttrockenen Holzbohlen wurden 1 m lange zylindrische Stäbe herausgedreht, deren Achse der Faserrichtung parallel läuft. Die Stabdicke betrug etwa 2,5 cm. Diese Stäbe lieferten die zu untersuchenden Probestücke, die ca. 4 cm lang waren.

Das Naßgewicht (G_n) der Probestücke wurde nach fünftägigem Wässern und ihr Trockengewicht (G_t) nach einem einmonatigen Aufenthalt der gewässerten Proben in einem H_2SO_4-Exsikkator ermittelt.

Buche (Kernholz).

	Nach einer zweimonatigen Behandlung mit 1 n HCl und zehntägiger Wässerung	
$d =$	4,05 cm	
$(p_e - p_a) =$	49,0 g/qcm	
$t^0 =$	22^0 $\eta = 0{,}976 \cdot 10^{-5}$	
$G_n =$	22,0026 g	= 26,7970 g
$V_n =$	22,55 ccm	= 22,55 ccm
$W =$	0,411	= 0,651
$Dd\eta =$	$22200 \cdot 10^{-12}$	= $7000 \cdot 10^{-12}$
$G_t =$	12,7215 g	= 12,0972 g
$V_t =$	19,30 ccm	

$$\varrho = \frac{G_t}{(1-W)V_n}$$

$$\varrho = 1{,}53$$

Buche (zwischen Splint und Kern).

	Nach einer zweimonatigen Behandlung mit 1 n HCl und zehntägiger Wässerung	
$d =$	4,09 cm	
$(p_e - p_a) =$	49,0 g/qcm	
$t^0 =$	12^0 $\eta = 1{,}263 \cdot 10^{-5}$	
$G_n =$	21,2854 g	= 26,5208 g
$V_n =$	23,1 ccm	= 23,10 ccm
$G_t =$	11,3658 g	= 10,8044 g
$V_t =$	19,0 ccm	
$W =$	0,429	= 0,682
$Dd\eta =$	$11300 \cdot 10^{-12}$	= $38600 \cdot 10^{-12}$
		$\varrho = 1{,}475$

Buche (Splintholz).

d = 4,02 cm
$(p_e—p_a)$ = 48,0 g/qcm
t^0 = 20° $\eta = 1{,}022 \cdot 10^{-5}$

G_n =	20,6544 g	= 25,8002 g
V_n =	22,9 ccm	= 22,9
G_t =	10,6893 g	= 10,0126 g
V_t =	18,9 ccm	
W =	0,435	= 0,689
$Dd\eta$ =	$22600 \cdot 10^{-12}$	= $15800 \cdot 10^{-12}$
		ϱ = 1,41

Linde.

d = 3,97 cm
$(p_e—p_a)$ = 46 g/qcm
t^0 = 8° $\eta = 1{,}42 \cdot 10^{-5}$

G_n =	20,2470 g	= 25,6466 g
V_n =	23,0 ccm	= 23,0 ccm
G_t =	8,2883 g	= 7,7606 g
V_t =	18,7 ccm	
W =	0,520	= 0,777
$Dd\eta$ =	$12750 \cdot 10^{-12}$	nicht gemessen
		ϱ = 1,52

Eiche.

d = 4,09 cm
$(p_e—p_a)$ = 84,6 g/qcm
t^0 = 14,6° $\eta = 1{,}161 \cdot 10^{-5}$

G_n =	21,2304 g	= 26,8862 g
V_n =	23,1 ccm	= 23,1 ccm
G_t =	13,4163 g	= 12,6982 g
V_t =	19,2 ccm	
W =	0,338	= 0,614
$Dd\eta$ =	$20 \cdot 10^{-12}$	nicht gemessen

(wird mit der Zeit unmeßbar klein)
ϱ = 1,425

Kiefer.

d = 3,99 cm
$(p_e—p_a)$ = 84 g/qcm
t^0 = 15° $\eta = 1{,}161 \cdot 10^{-5}$

G_n =	15,8562 g	= 26,0417 g
V_n =	22,7 ccm	= 22,7 ccm
G_t =	9,0175 g	= 8,7128 g
V_t =	18,55 ccm	
W =	0,301	= 0,764
$Dd\eta$ =	$18 \cdot 10^{-12}$	nicht gemessen
		ϱ = 1,62

3. Die Durchlässigkeit von Leder für Wasser und Luft.

Auch über die Wasser- und Luftdurchlässigkeit von Leder ist auffallenderweise nur recht spärliches Versuchsmaterial in der Literatur zu finden. Wir beziehen uns hier auf die Arbeiten von: a) B. M. Stykan-Leningrad[7]); b) R. S. Edwards[8]); c) J. A. Wilson und G. O. Lines[9]).

[7]) B. M. Stykan, Kolloid-Beih. **45**, 1 (1936). „Die mathematischen Grundlagen der Gerbung."

[8]) R. S. Edwards, J. int. Soc. Leather Trades Chemists **20**, 130 (1936). „The Significiance of Water Permeability Tests on vegetable tanned Sole-Leather."

[9]) J. A. Wilson und G. O. Lines, Ind. Engng. Chem. **17**, 570 (1925). „The Ventilating Properties of Leather."

a) Auf Grund experimenteller Messungen entwickelt B. M. Stykan „Die mathematischen Grundlagen der Gerbung". Diese „mathematischen Grundlagen" sind zwar — worauf wir auch noch an anderer Stelle zurückkommen werden — in vieler Hinsicht sehr bedenklich und oft direkt falsch, z. B. bei der Anwendung des Hagen-Poiseuille-Gesetzes rechnet der Verfasser den Viskositätskoeffizienten in „Dyn" und den treibenden Druck in „Atmosphären". Der dadurch entstehende Fehler hat die Größenordnung von 10^6 und die berechneten Porenradien, die der Verfasser in Übereinstimmung mit mikroskopischen Messungen errechnet, sind um den Faktor $1{,}007 \cdot 10^3$ zu groß. Auf unseren Hinweis hin berichtigte der Verfasser diesen Rechenfehler in einem der nächsten Hefte der Kolloid-Beih. mit dem Bemerken, daß sich im übrigen an seiner Theorie nichts ändere.

Wir geben für die spezifische Wasserdurchlässigkeit ungespaltener Hautstücke (ungegerbt) folgende Werte an:

F = 3,14 qcm, $(p_e—p_a)$ = 100 g/qcm,
t^0 = 18°. $\eta = 1{,}076 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle IX.

Nr.	Dicke d cm	Hohlraumvolumen W	Spezifische Durchlässigkeit $Dd\eta$
1	0,495	0,748	$1{,}94 \cdot 10^{-12}$
2	0,368	0,805	4,54
3	0,351	0,810	8,15
4	0,595	0,735	5,74
5	0,385	0,804	27,70
6	0,365	0,810	5,89

b) R. S. Edwards mißt die kapillare Eindringungsgeschwindigkeit des Wassers, das unter einem konstanten hydrostatischen Überdruck von 10 g/qcm steht, in vegetabilisch gegerbtes Leder. Die dem Druck abgewandte Lederfläche wird von mit Wasserdampf gesättigter Luft bespült (20°).

Auf weitere experimentelle Einzelheiten und auf eine Diskussion der Meßergebnisse wollen wir hier nicht eingehen, weil der „kapillare Anstieg" in Hohlraumsystemen außerhalb unseres Themas liegt, wir beschränken uns nur auf einige kritische Bemerkungen:

Der Verfasser will das Wasservolumen (v) berechnen, das in der Zeit t unter dem hydrostatischen Druck p und dem Kapillardruck $2\,\sigma/r$ in eine Pore vom Radius r eingedrungen ist.

Bezeichnet man die zugehörige Eindringungstiefe mit i, so besteht nach Ansicht des Verfassers folgende Differentialgleichung:

$$d(v,i) = \frac{r^4\pi(p\,981 + 2\sigma/r)\,dt}{8\eta} \quad \text{oder}$$

$$idv + vdi = \quad ,,$$

Da $i = \frac{v}{r^2\pi}$ ist, so erhält man:

$$2vdv = \frac{r^6\pi^2(p\,981 + 2\sigma/r)\,dt}{8\eta}.$$

Die Integration liefert schließlich:

$$v^2 = \frac{r^6\pi^2(p\,981 + 2\sigma/r)\,t}{8\eta}. \qquad (24)$$

Nach unserer Ansicht ist der obige Differentialansatz nicht richtig, und wir ersetzen ihn durch die Gleichung:

$$dv = \frac{r^4\pi(p\,981 + 2\sigma/r)\,dt}{8\eta i}.$$

Die Substitution von i durch $v/r^2\pi$ und die anschließende Integration führt zu dem Resultat:

$$v^2 = \frac{r^6\pi^2(p\,981 + 2\sigma/r)\,t}{4\eta}. \qquad (25\,a)$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von der des Verfassers um den Faktor 0,5. Unter sonst gleichen Bedingungen ist also das eingedrungene Wasservolumen nach unserer Gleichung um $\sqrt{2}$ größer als nach der des Verfassers.

Wendet man diese Formel nun auf ein F qcm großes Lederstück an, das pro qcm N gleichgroße Poren enthält, so ergibt sich:

$$V = vNF$$

$$= F \cdot N \cdot 30 r^3\pi \sqrt{\frac{(p\,981 + 2\sigma/r)\,t}{\eta}} \qquad (25\,b)$$

t in Stunden gerechnet.

Setzt man für $r^2\pi N$ das Hohlraumvolumen des Leders $W = 0{,}205$ bis $0{,}225$ ein, so kann man bei Kenntnis des Porenradius die Eindringungsgeschwindigkeit oder bei Kenntnis der Eindringungsgeschwindigkeit den Porenradius berechnen.

Nun besteht aber nach Angabe des Verfassers das Kapillarsystem des Leders nicht aus gleichgroßen Kanälen, sondern aus zwei verschiedenen Sorten. Die erste Sorte (Index 1) besteht aus den relativ kleinen Kanälen innerhalb der Faser und die zweite Sorte (Index 2) aus den relativ großen Kapillaren zwischen den Fasern.

Bezeichnet man den Bruchteil des gesamten Kapillarvolumens, den die kleinen Kapillaren zum gesamten Hohlraumvolumen beisteuern mit α, so beträgt der Anteil der großen Sorte $(1-\alpha)$.

Nimmt man ferner mit dem Verfasser an, daß die großen Kapillaren einen zu vernachlässigenden Kapillardruck aufweisen, so kann man die Gleichung hinschreiben:

$$V = 30 F N_1 r_1^3 \pi \sqrt{\frac{(p\,991 + 2\sigma/r_1)\,t}{\eta}} + 30 F N_2 r_2^3 \pi \sqrt{\frac{p \cdot 981 \cdot t}{\eta}} \quad \text{oder}$$

$$= 30 F \alpha W r_1 \sqrt{\frac{(p\,981 + 2\sigma/r_1)\,t}{\eta}} + 30 F (1-\alpha) W r_2 \sqrt{\frac{p\,981\,t}{\eta}}. \qquad (26)$$

(Das Produkt αW soll den Zahlenwert 0,027 bis 0,036 besitzen.)

Ganz abgesehen von dem Zahlenfaktor $\sqrt{1/2}$ und einigen anderen Bedenken erscheint uns die vom Verfasser abgeleitete Beziehung nicht verständlich. Er schreibt:

$$V = 30 F \alpha N r^3 \pi \sqrt{\frac{(p\,981 + 2\sigma/r)\,t}{2\eta}} + 30 F (1-\alpha) N r^3 \pi \sqrt{\frac{p\,981\,t}{2\eta}}$$

$$= 30 F N r^3 \pi \sqrt{\frac{t}{2\eta}} \left[\sqrt{p \cdot 981} + \alpha\left(\sqrt{p\,981 + 2\sigma/r} - \sqrt{p\,981}\right)\right]. \qquad (27)$$

Warum wird den beiden Kapillarsorten der gleiche Porenradius zugeschrieben, wenn man für zwei Kapillarsysteme mit verschieden großen Porenradien die Rechnungen ausführen will und die Gleichungen dementsprechend entwickelt hat?

(NB. In dem Referat der Edwards'schen Arbeit im Collegium **11**, 681 (1936) befinden sich auf Seite 683 zwei Druckfehler: In beiden Fällen muß statt T der Ausdruck $\sqrt{T}$ gesetzt werden.)

c) Wilson und Lines messen in einer etwas rohen Apparatur die Luftdurchlässigkeit verschiedener Ledersorten (25°, $\eta = 1{,}85 \cdot 10^{-7}$) bei einer Druckdifferenz von 63,5 cm (vermutlich cm Hg). Das Hohlraumvolumen wird leider nicht bestimmt. Sie schreiben:

„Das Mißbehagen beim Tragen chromgegerbter Schuhe beruht auf der großen Volumschrumpfung und Dehnung dieses Leders bei wechselnder Luftfeuchtigkeit. Wenn diese von 100 Proz. relativer Feuchtigkeit auf 0 Proz. herabfällt, schrumpft Chromleder um 18 Proz. in der Fläche und vegetabilisch gegerbtes Leder nur um 6 Proz. Die ‚Hühneraugenprognose' für Wetteränderungen beruht zum größten Teil auf dem Tragen chromgegerbter Lederschuhe. Der Fuß muß im Schuh atmen können. Fehlende Atmung — wie in Gummischuhen — bedingt Unbehagen und heiße Füße."

Die undurchlässigen Ledersorten enthalten große Appreturmengen (Öle oder Wachse), z. B. Patentleder, Geschirrleder.

Tabelle X.

Lederart	Dicke d cm	Spezifische Luftdurchlässigkeit $Dd \cdot \eta$ [10])
Vegetabilisch gegerbtes Kalbleder	0,123	$480 \cdot 10^{-12}$
	0,140	330
	0,187	684
	0,177	57,5
Chromgegerbtes Kalbleder	0,123	596
	0,110	400
	0,096	132
	0,115	196
Patentleder		
(Chrom-Rind)	0,116	0,0
(Chrom-Fohlen)	0,131	0,0
Sohlleder		
vegetabil. gegerbt	0,519	137
chrom. gegerbt	0,479	0,0
Ziegenleder geglättet	0,096	2,9
chrom.	0,091	210
Fohlenleder	0,187	491
Schafleder } vegetabil.	0,176	210
Hirschleder } gegerbt	0,153	217
Schweinsled.	0,185	2100
Schweinsleder		
chrom. gegerbt	0,164	122
Rind-Geschirrleder		
vegetabil. gegerbt	0,523	0,0
Army upper. Rind.		
chrom. retan.	0,248	218
Jagdstiefel rind. Chrom.	0,304	41
Segeltuch	0,061	1270
Gummi	0,100	0,0

Das vegetabilisch gegerbte Sohlleder enthält 3 Proz. Fett.

Das chromgegerbte Sohlleder enthält 27 Proz. Fett.

Um den Einfluß des Ölgehaltes auf die Luftdurchlässigkeit des Leders zu studieren, wird vegetabilisch gegerbtes Kalbleder völlig mit $CHCl_3$ entfettet und dann in Lösungen von Klauenfett in $CHCl_3$ eingeweicht. Die Proben werden vom $CHCl_3$ befreit und ausgemessen.

Tabelle XI.

g Öl/100 g Leder	Dicke d cm	Spezifische Luftdurchlässigkeit $Dd\eta$
0,00	0,120	$207 \cdot 10^{-12}$
1,81	0,122	157
3,52	0,141	166
4,93	0,126	164
6,94	0,131	164
10,51	0,132	124
13,06	0,128	116
18,21	0,135	48,1
26,24	0,139	18,5
28,01	0,139	0,0
40,06	0,122	0,0

Von Interesse ist noch der Einfluß der Appretur auf die Luf durchlässigkeit: Proben von nicht appretiertem vegetabilisch gegerbten Kalbleder werden nacheinander mit Appreturschichten bedeckt. Nach jeder Bedeckung werden sie getrocknet und mit Wolle poliert. Das Gewicht der Deckschicht ergibt sich aus dem Gewichtsverlust der Appreturlösung, die aus einer Lösung von Kasein in Wasser bzw. einer Kollodiumlösung in Äther-Alkohol bestand.

Tabelle XII.

mg Kasein/100 qcm Leder	Dicke d cm	Spezifische Luftdurchlässigkeit $Dd\eta$
0,00	0,101	$214 \cdot 10^{-12}$
5,6	0,113	242
14,6	0,111	47,7
28,0	0,122	33,8
35,0	0,113	25,7
70,0	0,115	10,6
85,4	0,113	12,5
106,4	0,111	53,9
130,2	0,122	16,5
148,4	0,113	36,2
168,0	0,115	27,6

mg Kollodium/100 qcm Leder	Dicke d cm	Spezifische Luftdurchlässigkeit $Dd\eta$
0,00	0,101	$214 \cdot 10^{-12}$
19,6	0,115	239
36,4	0,118	156
46,2	0,120	38,3
65,8	0,127	32,0
84,0	0,118	20,3
96,6	0,115	8,5
112,0	0,118	0,0
147,0	0,127	0,0
168,0	0,118	0,0

4. Die Wasserdurchlässigkeit eines Kieselsäuregels.

Manegold und Hennenhöfer untersuchten die Wasserdurchlässigkeit eines Kieselsäuregels, das aus 10 ccm Wasserglaslösung (Dichte 1,066) und 10 ccm 0,57 n Essigsäurelösung hergestellt wurde. Die Gelatinierungszeit beträgt etwa 10 Min.

Für das Hohlraumvolumen (Wassergehalt) ergab sich der Wert $W = 0{,}985$. Die Wasser-

[10]) Die Zahlenwerte können wir nur mit dem Vorbehalt angeben, daß sie für eine Druckdifferenz von 63,5 cm Hg berechnet wurden. Handelt es sich um 63,5 cm Wassersäule, so sind sie mit 13,6 zu multiplizieren. Außerdem ist es hier sicherlich nicht statthaft, den Faktor $\frac{2p}{p_e + p_a} = 1$ zu setzen.

durchlässigkeit wurde nach der Methode des fallenden Meniskus (vgl. S. 271) in zwei verschiedenen Anordnungen gemessen.

Bei der ersten Anordnung wurde das Gel in einem kleinen Glaszylinder ($F = 2{,}579$ qcm, $d = 1{,}1$ cm) erzeugt, der auf der inneren Wandfläche mit Rillen versehen war, um das Gel am Herausrutschen zu verhindern. Der mit dem Gel angefüllte Ring wurde mit einem Gummischlauch an ein kalibriertes Fallrohr angeschlossen und dieses vorsichtig mit Wasser gefüllt (Radius des Fallrohres: $R = 0{,}2302$ cm).

Aus der zeitlichen Änderung des Meniskenstandes läßt sich die Wasserdurchlässigkeit nach der auf S. 271 angegebenen Formel berechnen.

Wir fanden bei 20° C für die spezifische Durchlässigkeit $Dd\eta = 14{,}38 \cdot 10^{-12}$. Da diese Anordnung nicht in allen Fällen dem Gel einen sicheren mechanischen Halt verlieh, benutzten wir statt des zylindrischen Glasringes einen gut gearbeiteten Glaskonus.

Fig. 2

Nachdem in diesem das Gel erzeugt war, wurde er mit seiner großen Öffnung an das kalibrierte Fallrohr angeschlossen. Ein Durchrutschen des Gels fand jetzt nicht mehr statt, wenn es mit einem geringen hydrostatischen Überdruck belastet wurde.

Acht verschiedene Versuche lieferten jetzt folgende Werte.

Tabelle XIII.

Nr.	Dicke d cm	Fläche bei $d/2$ F qcm	Spez. Wasserdurchlässigkeit $Dd\eta$
1	2,34	2,30	$12{,}05 \cdot 10^{-12}$
2	2,21	2,33	11,12
3	2,15	2,29	9,94
4	2,30	2,30	11,20
5	2,40	2,41	10,78
6	2,25	2,30	10,95
7	2,32	2,32	10,45
8	2,24	2,29	11,32
		Mittel	$10{,}97 \cdot 10^{-12}$

(NB. Man kann diese zweite Anordnung dazu benutzen, um sehr kleine Volumänderungen bei der Schrumpfung von Gelen nachzuweisen und zu messen, denn bei isotroper Volumschrumpfung rutscht das Gel in dem Konus herab. Aus der Kenntnis des Konuswinkels und der Größe der Lageänderung kann man leicht die Größe der Schrumpfung berechnen. Je steiler der Konus, desto empfindlicher die Meßmethode.)

5. Die Gasdurchlässigkeit natürlicher Sedimentsteine.

Die Untersuchung natürlicher und künstlicher Steine bringt im allgemeinen folgende Schwierigkeiten mit sich:

Bei der Formgebung der Probestücke muß darauf geachtet werden, daß ihre Ein- und Austrittsfläche nicht beim Abschleifen durch den anfallenden Schlamm bzw. Staub verstopft wird. Nach Möglichkeit sind diese Flächen durch Bruch zu erzeugen.

Da in der Regel die Dicke der Probestücke recht beträchtlich ist, so kann die bei Membranen übliche seitliche Abdichtung nicht mehr benutzt werden.

Stattdessen dichtet man die Seitenflächen entweder mit Pech, Wasserglas, Wachs u. dgl. ab, oder man preßt die Probestücke in einen fest anliegenden, in einem Metallkonus sitzenden Gummistopfen.

Ölhaltige Steine müssen natürlich mit CCl_4 bzw. C_6H_6 gründlich im Soxhlet extrahiert werden.

a) Die Untersuchungen von R. D. Wyckoff, H. G. Botset, M. Muskat und D. W. Reed[11]), M. Muskat und H. G. Botset[12]).

Die Verfasser interessieren sich vor allem für die Gasdurchlässigkeit ölführender Gesteine.

Die benutzten Darcymeter sind nach demselben Prinzip gebaut wie das von uns für Gase verwendete Meßinstrument. Das Luftvolumen V wird in einem Gasometer bestimmt.

Aus bestimmten Gründen, die mit der Dynamik der Petroleumquellen in Zusammenhang stehen, werden auch Hohlzylinder aus diesen Gesteinen hergestellt, deren Durchbohrung senkrecht durch die Lagerebene des Steines hindurchgeführt wird. Mit diesen Hohlzylindern wird die Luftdurchlässigkeit in radialer Richtung gemessen.

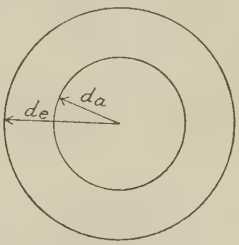


Fig. 3

[11]) R. D. Wyckoff, H. G. Botset, M. Muskat und D. W. Reed, Bull. Amer. Ass. Petrol. Geologists **18**, 161 (1934). „Measurement of Permeability of Porous Media."

[12]) M. Muskat und H. G. Botset, Physics **1**, 27 (1931). „Flow of Gas through Porous Material."

Bezeichnet man den Radius des Bohrloches mit d_a, den des ganzen Hohlzylinders mit d_e und die Zylinderhöhe mit h, so berechnet sich die spezifische Durchlässigkeit der Zylinderwandung nach folgenden von Muskat und Botset abgeleiteten und von uns umgerechneten Formeln:

$$D\,d\,\eta = \frac{Q \log \cdot \frac{d_e}{d_a}\,\eta}{2\pi h (p_e - p_a)\, t\, 0{,}4343} \qquad (28\,a)$$

für Flüssigkeiten.

$$D_G\,d\,\eta = \frac{V p \log \cdot \frac{d_e}{d_a}\,\eta}{\pi h (p_e - p_a)(p_e + p_a)\, t\, 0{,}4343} \qquad (28\,b)$$

für Gase.

Tabelle XIV. Die „Spezifische Durchlässigkeit" von Sandsteinen, gemessen mit Luft und Wasser bzw. Tetrachlorkohlenstoff.

Sandstein		$D_G\,d\,\eta$	$D\,d\,\eta$
Nr. 1:	Woodbine	$11600 \cdot 10^{-12}$	$11800 \cdot 10^{-12}$ (CCl_4)
Nr. 2:	East	$15400 \cdot 10^{-12}$	$15500 \cdot 10^{-12}$ (H_2O)
Nr. 3:	Texas	$16100 \cdot 10^{-12}$	$16100 \cdot 10^{-12}$ (H_2O)
Nr. 4:	Berea	$15200 \cdot 10^{-12}$	$14800 \cdot 10^{-12}$ (H_2O)

Wir entnehmen diesen Messungen das für uns wichtige Resultat, daß die von der Theorie verlangte Konstanz der spezifischen Durchlässigkeit der untersuchten Sandsteine in überzeugender Weise für Luft, Wasser und CCl_4 bestätigt wird. Es bleibt aber zu beachten, daß die spezifische Durchlässigkeit dieser Steine 30 bis 40mal größer ist als die unseres durchlässigsten Membranfilters, dessen spezifische Durchlässigkeit für Luft sechsmal größer war als für Wasser bzw. CCl_4.

Eine Angabe über das Hohlraumvolumen dieser Steine haben wir leider nicht finden können.

Die spezifische Durchlässigkeit eines nicht näher bezeichneten Sandsteins in verschiedenen Richtungen:

a) parallel zur Lagerebene, $d = 12{,}7$ cm, $F = 18{,}1$ qcm;

b) senkrecht zur Lagerebene, $d = 12{,}7$ cm, $F = 18{,}1$ qcm;

c) radial in der Lagerebene, $h = 10$ cm, $d_e = 0{,}4$ cm, $d_a = 3{,}9$ cm.

		$D_G\,d\,\eta$
Hohlraumvolumen $W = 0{,}1965$	a.	$2680 \cdot 10^{-12}$
$t^0 = 22{,}5^0$	b.	$1930 \cdot 10^{-12}$
	c.	$2140 \cdot 10^{-12}$

b) Die Untersuchung von G. H. Fancher und J. A. Lewis[13]).

Sehr zahlreiche und sorgfältige Messungen über die spezifische Durchlässigkeit natürlicher Steine verdanken wir G. H. Fancher und J. A. Lewis, die sich ebenfalls für die Durchlässigkeit erdölführender Gesteinsschichten besonders interessieren. Sie führen ihre Untersuchung mit Rohpetroleum, Wasser und Luft an Gesteinen aus, die nach ihrer geologischen Formation benannt werden. Wenn sie diese Gesteine allgemein als „Sandsteine" bezeichnen, so geschieht das in dem gebräuchlichen Sinne des Petroleum-Ingenieurs und -Geologen, der darunter eine erdölführende Formation versteht, die in der Regel aus einem Sandstein, aber auch häufig aus irgendeinem anderen Gestein oder unverfestigtem Sand gebildet wird.

Die aus diesen Steinen angefertigten Probestücke werden immer parallel zur Lagerebene aus den Steinen, die in der Regel als Bohrkerne vorliegen, herausgeschnitten. Die Ein- und Austrittsflächen der zylindrischen Probestücke werden durch Bruch erzeugt. Ihre Dicke betrug ungefähr 2,54 cm und ihr Durchmesser 1,905 bzw. 0,953 cm.

Sie ruhten während der Messung in der Durchbohrung eines Gummistopfens, der in die konisch geformte Austrittskammer vollkommen dicht hineingepreßt wurde. Hinsichtlich der näheren Beschreibung des benutzten Darcymeters verweisen wir auf die Originalarbeit.

Einige kurze Bemerkungen müssen wir aber noch zu der Auswertungsmethode der Meßergebnisse machen, da sie von den früher beschriebenen Methoden erheblich abweicht.

Die Verfasser berechnen aus ihren Messungen die Quotienten:

$$\frac{2 R_m (p_e - p_a)}{2 \varrho d \left(\frac{Q}{Ft}\right)^2} \quad \text{und} \quad \frac{2 R_m \frac{Q}{Ft} \varrho}{\eta}$$

R_m = mittlerer Kornradius, ϱ = spezifisches Gewicht der verwendeten Flüssigkeit.

Der log des ersten Ausdruckes wird dann in Abhängigkeit vom log des zweiten Ausdruckes graphisch dargestellt. Hierbei zeigt sich, daß bei ein und demselben Sandstein durch alle Meßpunkte eine gerade Linie gezogen werden kann, ganz unabhängig davon, ob die Durchlässigkeitsmessung mit Wasser oder Rohpetroleum ausge-

[13]) G. H. Fancher u. J. A. Lewis, Ind. Engng. Chem. **25**, 1139 (1933). „Flow of Simple Fluids through Porous Materials."

führt wurde. In vielen Fällen liegen auch die mit Luft erhaltenen Resultate auf dieser Geraden oder nicht weit außerhalb derselben. Vergleicht man nun die für alle untersuchten Steine gefundenen Geraden, so laufen sie einander parallel mit der Steigung —1. Erst bei höheren Abszissenwerten wird der Steigungswinkel langsam größer (Turbulenz).

Für jede einzelne Gerade gilt demnach die Beziehung:

$$\frac{2 R_m (p_e - p_a)}{d\left(\frac{Q}{Ft}\right)} = C \frac{\eta}{R_m}, \qquad (29)$$

worin C eine dimensionslose Konstante darstellt.

Diese Gleichung lautet nun in unserer Schreibweise:

$$D d \eta = \frac{1}{C} 2 R_m^2. \qquad (30)$$

Da die Verfasser durch die Angabe der Zahlenwerte von C und R_m ihre untersuchten Steine charakterisieren, so können wir mit Hilfe der obigen Gleichung auch die spezifische Druchlässigkeit berechnen. Wir nehmen dabei an, daß die Verfasser bei der Berechnung der Luftdurchlässigkeit statt der Größe Q den Quotienten $\frac{V 2 p}{p_e + p_a}$ benutzten.

Bei der großen Zahl der Einzelmessungen, die etwa 800 betrug, beschränken sich die Verfasser nur auf die graphische Wiedergabe der log—log-Kurven, bei denen selbstverständlich stark abweichende Meßresultate sehr schwach in Erscheinung treten. Immerhin ist aber die obige Beziehung zwischen der spezifischen Durchlässigkeit und der mittleren Korngröße ein recht wichtiges und interessantes Resultat.

Der mittlere Kornradius R_m berechnet sich nach der Formel:

$$R_m = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{\Sigma n_s (2 R_s)^3}{\Sigma n_s}}. \qquad (31)$$

Hierin bezeichnet: $2 R_s$ das arithmetische Mittel aus den Maschenweiten zweier Siebe, zwischen denen die betreffende Kornfraktion eingeschlossen ist; n_s die Zahl der dieser Fraktion angehörenden Einzelkörner. Man findet sie, indem man das Gewicht der Fraktion durch das experimentell gefundene mittlere spezifische Gewicht (= 2,65) und das Kugelvolumen $\frac{4 R_s^3 \pi}{3}$ dividiert.

Um die Siebanalyse durchzuführen, wurden die Sandsteine solange zerbrochen, bis die Körner unter dem Mikroskop den Eindruck größtmöglicher Aufteilung machten. Für die Analyse selbst wurden folgende Siebe benutzt:

Tabelle XV.

Mesh.	2 R cm
10	0,200
20	0,084
30	0,059
40	0,042
50	0,0297
70	0,0210
100	0,0149
140	0,0105
200	0,0074
270	0,0053
über 270	0,0053

Die Tabelle XVI gibt eine Übersicht über die gefundenen Werte. Der unter Nr. 8 verzeichnete Sandstein ist senkrecht zur Lagerebene aus dem Bohrkern herausgeschnitten.

Die „synthetischen Sandsteine": Ceramic A, B und C wurden hergestellt, um den Einfluß des Bindemittels auf den Durchfluß zu untersuchen. 5, 10 und 20 Proz. Ton wurden mit 200 Maschen (98 Proz.)-Töpfer-Flintsand vermengt, brikettiert und bei 1290° 6 Stunden gebrannt.

Fancher und Lewis beurteilen die von ihnen untersuchten Steine folgendermaßen:

Die Steine unterscheiden sich von den losen Sandschüttungen durch ihren Gehalt an Bindemittel und durch die chemische Natur des letzteren.

Ist das Bindemittel über das Sandkorn gleichmäßig verteilt, so vergrößert es im wesentlichen nur den Kornradius, bei ungleichmäßiger Verteilung verkleinert es die Kapillarenzahl und ihren Querschnitt.

Einige ölführende Formationen enthalten Ton, der im Wasser quillt. Hier muß als Meßflüssigkeit CCl_4 oder $CCl_2 = CCl_2$ verwendet werden, wenn man nicht Luft dazu benutzen will.

Von allen untersuchten Steinen ist nur der Bradford Sand hierfür ein typischer Vertreter.

Er ist so dicht, fest und gleichmäßig verbunden, daß er außerordentlich schwer in seine charakteristischen Kornfraktionen zerlegt werden kann. Eine vollständige Aufteilung wurde nicht erzielt. Der tabellierte mittlere Kornradius ist deshalb zu groß.

Der Wilcoxsand Nr. 8 und 13 ist das Musterbeispiel eines ziemlich leicht und gleichmäßig verbundenen Sandes, während der 3 rd. Venangosand Nr. 3 und 9 im Gehalt und in der Verteilung des Bindemittels außerordentlich variiert.

Woodbine 23 ist nur unbedeutend verbunden, die übrigen Woodbine Sandsteine — mit Aus-

Tabelle XVI. Die spezifische Durchlässigkeit von „Sandsteinen", gemessen mit Wasser, Rohpetroleum und Luft.

Nr.	Sandstein	Mittlerer Kornradius R_m cm	Hohlraumvolumen W	C	Spezifische Durchlässigkeit $D_G d\eta$
22	Woodbine, Texas	$8{,}11 \cdot 10^{-3}$	0,221	3890	$33830 \cdot 10^{-12}$
20	Woodbine, Texas	8,35	0,269	5700	24430
23	Woodbine, Texas	6,39	0,288	3510	23230
9	3 rd Venango, Pennsylvania	12,53	0,119	28100	11180
21	Woodbine, Texas	4,51	0,227	4780	8520
13	Wilcox, Oklahoma	6,99	0,163	17800	5490
18	3 rd Venango, Pennsylvania	4,54	0,219	9240	4460
8	Wilcox, Oklahoma	6,97	0,159	28200	3450
15	3 rd Venango, Pennsylvania	4,19	0,214	14800	2390
19	Woodbine, Texas	3,13	0,238	8480	2320
12	3 rd Venango, Pennsylvania	4,51	0,223	18100	2245
7	Woodbine, Texas	4,91	0,197	28600	1710
14	Warren, Pennsylvania	3,26	0,192	15400	1380
16	Robinson, Illinois	2,74	0,206	12100	1240
11	Robinson, Illinois	2,74	0,184	22500	667
10	Robinson, Illinois	2,71	0,195	23500	626
3	3 rd Venango, Pennsylvania	4,90	0,169	103000	466
17	Ceramic C (5 Proz. Bindemittel)	1,43	0,332	11200	366
5	Robinson, Illinois	2,73	0,203	50000	298
6	Ceramic B (10 Proz. Bindemittel)	1,43	0,378	47100	87
4	Ceramic A (20 Proz. Bindemittel)	1,43	0,370	80200	51
2	Bradford, Pennsylvania	2,79	0,123	558000	28
1	Bradford, Pennsylvania	2,82	0,125	615000	26

nahme von 7 — sind, wie die meisten übrigen Steine, nur wenig mehr verbunden.

Die Unterschiede von Wilcox 8 und 13 rühren von der verschiedenen Anordnung des Bindemittels her: Der Gehalt ist klein, die Körner sind ziemlich glatt und gleichförmig, aber die Probe 8 war senkrecht und Probe 13 parallel zur Lagerebene geschnitten.

Die abnorm kleine Durchlässigkeit des Robinson-Sandsteins Nr. 5 erklärt sich aus seinem Gehalt an kleinen Glimmerplättchen, die die Kapillaren verdecken. Die qualitative Beurteilung des Bindemittelgehaltes stützen die Verfasser auf die Ergebnisse der Siebanalyse, des Hohlraumvolumens und der mikroskopischen Beobachtung.

6. Die Gasdurchlässigkeit künstlicher Steine.

a) Die Untersuchungen von A. Kanz und H. Bansen.

Die Untersuchungen von A. Kanz[14]) und H. Bansen[15]) befassen sich mit der Luftdurchlässigkeit feuerfester Baustoffe, deren analytische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften von A. Kanz ausführlich beschrieben werden.

Die benutzte Durchlässigkeitsapparatur ist der großen Gasdurchlässigkeit dieser Steine angepaßt. Die Luft wird bei A. Kanz mit Überdruck und bei H. Bansen mit Unterdruck durch die Steine hindurchgedrückt. Das Gasvolumen messen beide Autoren mit Wassermanometern.

A. Kanz kommt zu dem Schluß, daß sich die Streugrenzen der Gasdurchlässigkeit bei den untersuchten Steinsorten derartig stark überschneiden, daß diese Größe allein kein charakteristisches Merkmal der einzelnen Steine darstellt. (Turbulenz?)

Wir wollen deshalb auf eine ausführliche Wiedergabe dieser Messungen, die offenbar wegen der starken Ungleichmäßigkeit der Steine nur wenig auszuwerten sind, verzichten und uns nur mit der Angabe der Schwankungsgrenzen der Gasdurchlässigkeit und ihrer Größenordnung begnügen.

Bei den Messungen von H. Bansen ist die Problemstellung recht interessant. Der Verfasser mißt die spezifische Durchlässigkeit von Silikasteinen und Mörtelfugen gesondert und schließlich auch diese Größe für das daraus hergestellte Mauerwerk.

[14]) A. Kanz, Arch. Eisenhüttenwes. **2**, 1 (1929). Mitt. Forsch.-Inst. Vereinigte Stahlwerke, Dortmund **2**, 1 (1930).

[15]) H. Bansen, Ber. Stahlw. Aussch. V. d. Eisenh. Nr. 111 (1926); Arch. Eisenhüttenwes. **1**, 687 (1927); zit. nach A. Kanz.

Tabelle XVII. A. Kanz. $p_e - p_a = 10$ bis 30 g/qcm $\frac{2p}{p_e + p_a} \sim 1$. $F = 50$ bis 100 qcm.
Versuchstemperatur: $t^0 = 18^0$ (Zimmertemperatur). $\eta = 1{,}83 \cdot 10^{-7}$.

Steinsorte	Dicke d cm	Hohlraumvolumen W	Spezifische Durchlässigkeit $D_G d\eta$
Chromitstein	6,42—6,74	0,25—0,30	27100—262000 · 10^{-12}
Zirkonstein	5,57—6,44	0,34—0,38	21200—208000
Karborundstein	6,48—6,77	0,21—0,31	510—138000
Isolierstein	5,82—7,06	0,8	11050— 99800
Schamottestein	6,43—7,91	0,23—0,33	510— 88100
Korundstein	6,26—6,78	0,28—0,35	3100— 60900
Magnesitstein	6,21—25,4	0,19—0,32	5100— 49000
Bauxitstein	6,36—6,97	0,27—0,37	150— 41000
Silikastein	6,73—6,85	0,21	2900— 24400
Sillimanit	6,31—6,60	0,22	1900— 5140

Tabelle XVIII. H. Bansen. W unbekannt. Zimmertemperatur (18°). $\eta = 1{,}83 \cdot 10^{-7}$.

Bezeichnung	Treib. Druck $p_e - p_a$ g/qcm	Fläche F qcm	Dicke d cm	Spezifische Durchlässigkeit $D_G d\eta$
a) Silikasteine	nicht	73,5	22,7	13800 · 10^{-12}
Hell, nicht rissig	angegeben	74,8	22,7	13700
		147,7	11,2	11300
		149,5	11,4	9060
		263,3	6,5	9060
		256,5	6,5	8910
Dunkel, rissig		266,7	6,5	11100
		74,1	22,9	8700
		74,1	23,1	7810
		265,8	6,5	7100
		152,9	11,3	6470
		152,1	11,4	5600
b) Mörtelfugen	5	4,6	11,3	652000
	10	4,6	11,3	647000
	15	4,6	11,3	623000
	20	4,6	11,3	610000
	25	4,6	11,3	597000
	5	20,7	11,3	470000
	10	20,7	11,3	451000
	15	20,7	11,3	420000
	20	20,7	11,3	400000
	25	20,7	11,3	387000
c) Mauerwerk aus Silikatsteinen. Mörtellos, Steine ohne Sorgfalt aufgesetzt				
Steinfläche = 150 qcm	1	10000,0	11,5	31500000
	2	10000,0	11,5	22600000
Mörtellos				
Steine dicht aufgepreßt	2	10000,0	11,5	6000000
	10	10000,0	11,5	3700000
Mörtellos. Geschliffene Steine	1	10000,0	11,5	2500000
	10	10000,0	11,5	1400000
Gewöhnliche Steine mit Mörtel gemauert und getrocknet	1	10000,0	11,5	890000
	10	10000,0	11,5	510000
Geschliffene Steine mit Mörtel gemauert und getrocknet	1	10000,0	11,5	890000
	10	10000,0	11,5	460000

b) Die Untersuchungen von E. Raisch[16]).

Die Untersuchungen dienten zur Feststellung praktisch brauchbarer Zahlenwerte für die Berechnung der bei natürlicher Ventilation und Windanfall durch die Luftdurchlässigkeit bedingten Wärmeverluste von geheizten Räumen. Es war hierzu erforderlich, die Versuche bei den dabei vorkommenden geringen Druckdifferenzen durchzuführen, und zwar nicht nur an einzelnen Steinen und kleinen Probestücken, vielmehr auch an gebauten Wänden und größeren Flächen, so daß Fehler, verursacht durch zufällige Materialverschiedenheiten, nach Möglichkeit ausgeschieden wurden. Während bei den in der Technik verwendeten Leitungsquerschnitten und Strömungsgeschwindigkeiten die kritische Geschwindigkeit fast immer überschritten wird und hier somit nur das Gebiet der turbulenten Strömung von praktischer Bedeutung ist, kommt beim Luftdurchgang durch feinporige Körper bei kleinen Druckdifferenzen (in der Größenordnung von 0,01 bis 1 mm Wassersäule, wie sie bei der natürlichen Ventilation durch die Verschiedenheiten der spezifischen Gewichte der Raumluft gegenüber der kälteren Außenluft gebildet werden) meist nur das Gebiet der laminaren Strömung in Frage. Bei grobporigem Material, wie auch bei Spalten und Ritzen, ist jedoch auch bereits bei diesen kleinen Druckdifferenzen vielfach die Grenzgeschwindigkeit schon überschritten, so daß dort die Strömung überwiegend turbulent ist. „Im Gebiet der laminaren Strömung ist die Geschwindigkeit proportional der Druckdifferenz, bei der turbulenten Strömung ist mit ziemlicher Annäherung das Quadrat der Geschwindigkeit proportional der Druckdifferenz. Es ist deshalb zweckmäßig, bei der später angewandten graphischen Darstellung dieser Abhängigkeit das logarithmische Koordinatensystem zu wählen, da hierbei die Luftgeschwindigkeit bzw. Volumina, in Abhängigkeit von der Druckdifferenz aufgetragen, gerade Linien ergeben, die gegen die Horizontale unter 45° (laminare Strömung) bzw. unter etwa 27° (turbulente Strömung) geneigt sind."

Aus der graphischen Darstellung der Funktion:

$$\log \frac{V}{Ft} = \text{const} \log (p_e - p_a)$$

ermittelt Raisch den für jedes Material charakteristischen Quotienten $(p_e - p_a)/d$, bei dem die Kurve für laminare Strömung (45°) in die für turbulente (27°) übergeht.

Die aus Druckflaschen entnommene Luft wurde auf einen konstanten Druck einreguliert, durchströmte dann eine geeichte Gasuhr und schließlich die zu untersuchende Probe. Der hier auftretende Druckabfall wurde mittels alkoholgefüllter Manometer (nach Krell) mit geneigtem Meßrohr bestimmt. Es konnten hierbei als kleinste Druckdifferenzen noch Werte bis zu $(p_e - p_a) = 0{,}0025$ g/qcm (oder 0,025 mm Wassersäule) genau gemessen werden. Zur Erzeugung größerer Luftmengen diente ein elektrischer Ventilator.

Alle Versuche wurden bei Zimmertemperatur zwischen 17° und 20° und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 75 Proz. durchgeführt.

Wegen der geringen Werte der treibenden Druckdifferenz konnte der Faktor $2p/(p_e + p_a)$ stets = 1 gesetzt werden. Die Strömung war stets laminar.

1. Ziegelmauer.

Spezifische Durchlässigkeit $Dc\,d\,\eta$

d = ca. 40 cm (1,5 Stein dick)
F = 1 qm $(p_e - p_a) = 0{,}01$—1;0 g/qcm
Innen glatt verputzt. Außen Spritzbewurf
d = 1,5 cm

Alter: 2 Monate	$500000 \cdot 10^{-12}$
3 Monate	502000
ca. 20 Monate	504000

2. Ziegelstein (für obige Mauer).

d = 6,5 cm
F = 300 qcm $1380 \cdot 10^{-12}$

3. Gewöhnlicher Mauerputz (für ob. Mauer).

1 Tl. Kalk, 5 Tl. Sand.
Oberflächlich mit dünnem Schweißputz:
2 Tl. Kalk, 1 Tl. Sand glatt gestrichen
d = 2,5 cm
F = 7230 qcm $22500 \cdot 10^{-12}$

4. Derselbe Mauerputz.

Zweimal mit Kalk geweißt.
Nach dem Trocknen $1440 \cdot 10^{-12}$

5. Rohrputz.

1 Tl. Kalk, 5 Tl. Sand, 0,5 Tl. Romanzement. Darüber dünner Schweißputz wie bei 3. $900 \cdot 10^{-12}$
d = 2,0 cm
F = 7230 qcm

6. Rabitzputz.

1 Tl. Kalk, 5 Tl. Sand, 2 Tl. Romanzement. Darüber Schweißputz wie bei 3. $550 \cdot 10^{-12}$
d = 4,0 cm
F = 7600 qcm

[16]) E. Raisch, Gesundheitsing. **51**, 481 (1928). „Die Luftdurchlässigkeit von Baustoffen und Baukonstruktionen."

„Die an einzelnen Ziegelsteinen festgestellte Luftdurchlässigkeit ist sehr gering und gibt ein völlig falsches Bild über die Durchlässigkeit der gemauerten Wand. Ihre Luftdurchlässigkeit im rohgemauerten, unverputzten Zustand ist wegen der Mörtelfugen außerordentlich groß. So hat man bei der Berechnung der Durchlässigkeit einer verputzten Mauer, und zwar nicht nur für die Ziegelmauer, praktisch nur den Widerstand der aufgebrachten Putzschichten zu berücksichtigen. Die verschiedenen Putzsorten unter sich nehmen bei Zusatz von Zement in der Luftdurchlässigkeit bedeutend ab, denselben Einfluß übt auch das Weißen des Putzes aus."

Mit Hilfe der Ausflußgleichung für Flüssigkeiten, die auch für Gase bei geringen Druckdifferenzen anwendbar ist (z. B. bei der Berechnung der Zugstärke von Schornsteinen), berechnet Raisch das Luftvolumen V cm³, das durch einen bestimmten Querschnitt F in der Zeiteinheit bei einer Druckdifferenz von 1 g/qcm hindurchfließt. Der Faktor α umfaßt den Einfluß der inneren Reibung der Luft auf einer endlichen Wegstrecke und die Kontraktion des Querschnittes beim Ausfluß. Aus experimentellen Messungen an Bohrlöchern von 0,08 bis 0,304 cm Durchmesser in einer 0,035 cm dicken Messingscheibe ergibt sich als Mittelwert $\alpha = 0{,}75$

$$V = \alpha F \sqrt{\frac{2 \cdot 981\,(p_e - p_a)}{\varrho}}\ \frac{\text{ccm}}{\text{sec}}. \qquad (32)$$

Die Rechnungen führen zu recht bemerkenswerten Resultaten: Durch die Öffnung eines Schlüssellochs ($F = 0{,}77$ qcm) strömt unter den geschilderten Bedingungen 50mal soviel Luft hindurch wie durch 1 qm einer verputzten und geweißten Ziegelsteinwand (vgl. Nr. 4). Durch den 2,5 · 1,0 cm breiten Schlitz für das Zugband am Rolladenkasten eines Fensters strömt 250mal soviel und durch einen Türspalt von der Fläche 100 · 0,5 cm 4700mal soviel hindurch wie durch 1 qm der obigen Wand.

Vergleicht man die Luftdurchlässigkeitswerte (D_G), so findet man für die Wand: $D_G = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ und für die eben behandelten Leerräume[17]) $D_G = 2 \cdot 10^{+3}$ bis $3 \cdot 10^{+3}$.

Aus der Größe des Wertes $D_G = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ berechnet man leicht, daß bei Zimmertemperatur unter einer Druckdifferenz von 1 g/qcm durch die 1 qm große Wand 32 ccm Luft von Atmosphärendruck in 1 Sek. hindurchströmen. Die Verhältniszahlen liefern dann

für das Schlüsselloch	1600 ccm/Sek.,
für den Schlitz	8000 ccm/Sek. und
für die Türspalte	150000 ccm/Sek.

Unter den gleichen Bedingungen strömen durch die Ziegelmauer (Nr. 1), deren Luftdurchlässigkeit $D_G = 69{,}3 \cdot 10^{-3}$ beträgt, 693 ccm/Sek. Luft von Atmosphärendruck.

Fragt man nach der Größe der Windgeschwindigkeit u, die einen Staudruck von 1 g/qcm hervorruft, so kann diese ebenfalls aus der Ausflußgleichung berechnet werden. Es gilt dann:

$$\frac{V}{F} = u \text{ cm/sec } (\alpha = 1)$$

$$u = \sqrt{\frac{2 \cdot 981\,(p_e - p_a)}{\varrho}}. \qquad (33)$$

Die Rechnung ergibt, daß dieser Druck (1 g/qcm) durch einen „starken Wind" von 12 m/Sek., der an den Häusern hörbar wird und starke Zweige in Bewegung bringt, hervorgerufen wird.

7. Die Luftdurchlässigkeit von Bau- und Wärmeschutzstoffen.

Die hierüber vorliegenden Messungen wurden von E. Raisch und H. Steger[18]) ausgeführt.

„Während im Wohnbau eine gewisse Luftdurchlässigkeit der Wände von Vorteil ist (zum Herausführen der Baufeuchtigkeit und der durch Beregnung von den äußeren Wandschichten aufgenommenen Wassermengen, wie auch des an den Innenwandoberflächen sich niederschlagenden und aufgesaugten Schwitzwassers), wird sie in anderen Fällen, wie z. B. bei Kaminbauten, wieder unerwünscht und unzulässig. Letzteres gilt auch insbesondere für Gasschutzräume, für deren Errichtung die Kenntnis der Luftdurchlässigkeit der Baustoffe besonders wichtig ist. Bei Wärmeschutzstoffen spielt die Luftdurchlässigkeit insofern eine Rolle, als durch die bei Temperaturunterschieden sich ausbildenden Konvektionsströmungen Wärme von der heißeren nach der kälteren überführt wird. Wenn auch dieser Anteil an der Wärmeleitung innerhalb der Stoffe vielfach bei den Bestimmungen der Wärmeleitzahlen durch Versuch bereits miterfaßt ist, so können bei ihrer praktischen Verwendung, namentlich in zusammengesetzten Wänden, doch zusätzliche Wärmeverluste entstehen, wodurch die Wärmeschutzwirkung herabgemindert wird."

[17]) Hier kann man als typisches Beispiel für die Strömung durch Leerräume auch auf die Berechnung des Schornsteinzuges verweisen, der ebenfalls die Gl. (32) zugrunde liegt; vgl. Hütte **2**, 342 (1926), 25. Auflage.

[18]) E. Raisch und H. Steger, Gesundheitsing. **57**, 553 (1934); E. Raisch, Z. Ver. dtsch. Ing. **80**, 1257 (1936).

Die Versuchsausführung ist dieselbe wie sie im vorigen Abschnitt 6b beschrieben wurde.

Die Versuchsfläche der plattenförmigen Stoffe betrug 2500 qcm. Ihre Luftdurchlässigkeit wurde sowohl im lufttrockenen wie auch im völlig durchfeuchteten Zustand gemessen. Das Hohlraumvolumen wurde experimentell nicht ermittelt. Da aber das spezifische Raumgewicht angegeben wird, so kann man die Größe W nachträglich für diejenigen Stoffe noch ausrechnen, deren spezifisches Gewicht bekannt ist. Bei den Strukturberechnungen werden wir darauf zurückkommen. Bei den sehr grobkapillaren Stoffen ist die Durchfeuchtung von geringem Einfluß auf die Größe der Luftdurchlässigkeit, während sie bei den feinkapillaren bzw. quellbaren Aggregaten beträchtlich ist.

Tabelle XIX.

Bezeichnung der Platte		Spezifisches Raumgewicht ϱ_P g	Dicke d cm	Spezifische Luftdurchlässigkeit $D_G d\eta$
1. Holzwolle	trocken	0,305	6,1	$2{,}32 \cdot 10^{-4}$
	feucht			2,17
2. Cokosfaser	trocken	0,126	5,9	$94500000 \cdot 10^{-12}$
	feucht			88500000
3. Tuffbeton	trocken	1,226	6,1	490000
	feucht			3300000
4. Kork expandiert und imprägniert	trocken	0,145	8,0	4400000
	feucht			3100000
5. Holzzement	trocken	0,668	6,1	1200000
	feucht			4500
6. Kork expandiert und imprägniert	trocken	0,268	9,9	800000
	feucht			265000
7. Strohfaser, weich, filzig	trocken	0,271	3,4	500000
	feucht			365000
8. Kork expandiert	trocken	0,113	8,0	250000
	feucht			70000
9. Gasbeton	trocken	0,797	4,7	105000
	feucht			11500
10. Bimsbeton	trocken	1,050	4,3	60000
	feucht			41500
11. Torfisolierbeton	trocken	0,210	5,6	60000
	feucht			11500
12. Zellenbeton	trocken	0,597	7,6	26000
	feucht			11500
13. Strohfaser hart gepreßt	trocken	0,283	1,3	26000
	feucht			9500
14. Kartonpapier	trocken	0,264	1,4	24500
	feucht			12500
15. Gasbeton	trocken	0,840	9,9	18500
	feucht			2200
16. Torfisolierbeton	trocken	0,252	3,9	15000
17. Porenbeton	trocken	1,011	10,1	8000
18. Porengips	trocken	0,625	8,0	6000
19. Kork wie Nr. 4 mit 16 mm Zementputz	trocken	—	9,6	500
20. Kork wie Nr. 19 verputzt u. mit Leimfarbe geweißt	trocken	—	9,6	0

8. Die Durchlässigkeit loser Kornschüttungen für Wasser und Luft.

Die Untersuchung loser Kornschüttungen besitzt nicht nur technisches, sondern auch ein erhebliches theoretisches Interesse:

Den Techniker interessiert die Grundwasserbewegung in losen Böden, die Belüftung des Ackerbodens, die Erdölwanderung in Sanden oder die Luftströmung in der Kohleschicht von Atemfiltern, während dem Theoretiker sich die Möglichkeit bietet, ideale Kugelpackungen als Modelle für reale Kornschüttungen seinen mathematischen Betrachtungen zugrunde zu legen, was bei den miteinander „verklebten" Körnern der natürlichen und künstlichen Steine schon ein etwas größeres Wagnis bedeutet.

a) Die Untersuchungen von Muskat und Botset, Fancher und Lewis.

Die in der Tabelle XIX angeführten Messungen an Glasperlen, an der Sandfraktion 60 bis 65 und an dem ungesiebten Sand sind von Muskat und Botset ausgeführt, die 40—45 und die 80—100 Sandfraktion wurde von Wyckoff, Botset, Muskat und Reed untersucht (loc. cit.). Die übrigen Messungen entnahmen wir der Arbeit von Fancher und Lewis (loc. cit.).

Die letzteren Autoren stellen fest, daß die Meßpunkte für alle losen Sandschüttungen auf derselben log—log-Geraden liegen. Die Konstante C hat für sie den gleichen Wert = 1700. Diese Feststellung erscheint uns etwas großzügig, man spricht vielleicht besser von einer Mittelwertskurve, um die sich die verschiedenen Sandfraktionen gruppieren. Die für Bleikugeln erhaltene Gerade verläuft an der unteren Streugrenze der für die Sandfraktionen gemessenen Werte.

Aus der Tabelle XX entnehmen wir, daß die spezifische Durchlässigkeit der beiden untersuchten Sandsorten (40—45 und 80—100) für Wasser und Luft denselben Zahlenwert liefert. Der geringe Unterschied der beiden Werte bei der letzteren Sorte wird auf geringe Änderung der Kornpackung beim Wasserdurchtritt und auf eine unvollständige Entfernung der eingeschlossenen Luft zurückgeführt.

Tabelle XX.

Bezeichnung	Mittlerer Kornradius R_m cm	Hohlraumvolumen W	Spezifische Durchlässigkeit $Dc\,d\,\eta$	C	$Dd\eta$
Glasperlen F = 7,8 qcm					
d = 80—90 cm	—	0,338	$1810000 \cdot 10^{-12}$		—
40— 45 Maschensand	—	—	1373000		$1377000 \cdot 10^{12}$
60— 65 Maschensand	—	0,440	312000		—
80—100 Maschensand	—	—	245800		217100
Ungesiebter Sand	—	0,420	364000		—
Bleikugeln F = 2,8—5,1 qcm				C	
d = 33,5—1524 cm	$50 \cdot 10^{-3}$	0,345	4275000	585	
Ottawa-Sand ungesiebt	36,7	0,309	1583000	1700	
Ottawa-Sand gesiebt	35,7	0,345	1500000	1700	
Flint-Sand, Pennsylvania	18,75	0,385	413000	1700	

Der Ottawa-Sand besitzt eine kugelige und der Flintsand eine eckige Form. Die Fraktion des gesiebten Ottawa-Sandes lag zwischen 20 bis 30 Maschen.

b) Die Untersuchungen von H. Green und G. A. Ampt[19]).

Die Verfasser messen die Gas- und Wasserdurchlässigkeit verschiedener Schüttungen von Glaskugeln und Quarzsand. Die Messungen sind sehr kritisch und sorgfältig durchgeführt. Bei den mit Glaskugeln ausgeführten Messungen wurde die Innenwand des Behälters mit Glaskugeln „ausgefüttert". Die Verfasser gingen mit Recht von der Überlegung aus, daß die Lagerung der Kugeln an der Innenwand des Gefäßes zur Ausbildung von Hohlräumen führt, die sicherlich anders gestaltet sind als im Inneren der Kugelpackung. Wenn durch diese Randpartien die Luft oder das Wasser leichter hindurchströmt als durch die Kugelpackung selbst, so muß sich dieser Fehler um so stärker bemerkbar machen, je kleiner der Querschnitt des Behälters gewählt wird.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde die Innenwand des Zylinders mit einer dünnen Schicht „Chatterton's compound" bedeckt, die zum Festkleben einer einzigen Kugellage diente. Die Schichtdicke des Klebemittels betrug etwa einen Kugelradius.

Die mit Luft ausgeführten Versuche zeigten in der Tat bei allen Versuchen, die ohne diese Ausfütterung gemacht wurden, eine größere spezifische Durchlässigkeit als mit Ausfütterung. Bei einem Behälterquerschnitt von ca. 6 qcm und einer Schichthöhe von 12,04 cm betrug der Durchlässigkeitsunterschied 7 Proz. Bei den unregelmäßig geformten Sandkörnern wurde von dieser Ausfütterung Abstand genommen. Da keine Angaben über die Versuchstemperatur gemacht wurden, so haben wir 18° angenommen.

Hinsichtlich der mathematischen Formulierungen sind noch einige kurze Bemerkungen notwendig:

[19]) H. Green und G. A. Ampt, J. agric. Sci. Cambridge **4**, 1 (1911—1912); **5**, 1 (1912—1913). „Studies on Soil Physics."

Die Verfasser bezeichnen das Produkt $P_w \eta_w$ bzw. $P_a \eta_a$ als die „Wahre Permeabilität" (Intrinsic Permeability) des betreffenden Kapillarsystems, wenn man sie mit Wasser bzw. Luft feststellt. Die Größe P_w bzw. P_a ist mit unserem Produkt Dd bzw. $D_G d$ identisch. Der Viskositätskoeffizient wird aber von Green und Ampt in Poisen (cgs-System) angegeben. Auf diese Weise sind zwei verschiedene Maßsysteme in die „Intrinsic Permeability" hineingekommen.

Die spezifische Durchlässigkeit ergibt sich aus der Intrinsic Permeability nach der Umrechnungsgleichung:

$$D d \eta = \frac{P_w \eta_w}{981} \text{ bzw. } D_G d \eta = \frac{P_a \eta_a}{981}. \quad (34)$$

Bei den Strukturberechnungen wird die Zahl 981 aber in richtiger Weise von den Verfassern berücksichtigt.

Für den Zusammenhang zwischen der spezifischen Durchlässigkeit und dem mittleren Kugelradius leiten die Verfasser — den Rechnungen Slichter's folgend — die nachstehende Gleichung ab:

$$D d \eta = \frac{R_m^2}{24 x} \text{ (vgl. Gl. 30).} \quad (35)$$

Die Größe x ist von dem Zahlenwert des Hohlraumvolumens abhängig. Unter der Annahme einer bestimmten Art von idealen Kugelpackungen hat Slichter — worauf wir an anderer Stelle zurückkommen werden — diese Abhängigkeit mathematisch formuliert. Green und Ampt geben hierfür eine tabellarische Übersicht.

Tabelle XXI.

W	X	W	X
0,2595	85,43	0,39	22,1
0,30	52,45	0,40	20,3
0,31	47,1	0,41	18,75
0,32	42,45	0,42	17,3
0,33	38,45	0,43	15,95
0,34	34,75	0,44	14,75
0,35	31,6	0,45	13,70
0,36	28,8	0,46	12,75
0,37	26,26	0,47	11,83
0,38	24,08	0,4764	11,37

Die mit Quarzsand ausgeführten Messungen stimmen mit der Formel befriedigend überein, während für Glaskugeln die gemessene spezifische Durchlässigkeit um 50 bis 85 Proz. größer ist als die nach Gl. (35) berechnete.

Es ergibt sich auch hier eine sehr befriedigende Übereinstimmung für die mit Luft und Wasser gemessenen Werte der spezifischen Durchlässigkeit. Ein Vergleich dieser Zahlenwerte mit denen des Abschnitts 8a zeigt, daß auch von verschiedenen Autoren für diese Kornschüttungen hinreichend übereinstimmende Durchlässigkeitsangaben gemacht werden.

Tabelle XXII.

		Mittlerer Kornradius R_m cm	Hohlraumvolumen W	Spezifische Durchlässigkeit $D_G d \eta$	$D d \eta$
Glaskugeln	$\varrho = 2{,}75$	$46{,}9 \cdot 10^{-3}$	0,3635	$5060000 \cdot 10^{-12}$	$4790000 \cdot 10^{-12}$
		35,5	0,373	3330000	3390000
		24,9	0,361	1520000	1550000
		15,9	0,3625	639000	623000
			0,3705	705000	677000
			0,368	690000	668000
		12,5	0,366	384000	380000
Quarzsand	grob $\varrho = 2{,}654$	41,25	0,347	2110000	2070000
	mittel $\varrho = 2{,}653$	14,45	0,347	300000	300000
	fein $\varrho = 2{,}648$	9,3	0,377	135000	132000

Die Korngröße der Glaskugeln und des Sandes wurde durch Sieb- und Schlämmanalyse möglichst gleichartig gestaltet.

c) Die Untersuchungen von Raisch und Steger an körnigen und pulverförmigen Stoffen.

Die Versuchsbedingungen sind im wesentlichen dieselben wie sie im Abschnitt 6b beschrieben wurden. Die Fläche der Schüttungen betrug 900 qcm. Als Behälter diente ein Blechgefäß von ca. 35 cm Höhe (Tabelle XXIII).

9. Die Durchlässigkeit verschiedener Bodensorten für Wasser und Luft.

Green und Ampt (loc. cit.) interessierten sich besonders für die Durchlässigkeit des Erdbodens für Wasser und Luft. Der Lehmboden

Tabelle XXIII.

Bezeichnung und Zustand		Spezifisches Raumgewicht ϱ_P g	Schütthöhe d cm	Spezifische Luftdurchlässigkeit $D d\eta$
1. Korkschrot. $R_m = 0{,}015$ cm expandiert.	eingefüllt	0,068	20	$103000000 \cdot 10^{-12}$
	eingefüllt		30	113500000
	eingerüttelt	0,075	30	64500000
2. Natur-Korkschrot. $R_m = 0{,}01$ cm	eingefüllt	0,086	20	31500000
	eingerüttelt	0,109	20	27500000
3. Quetschsand, grob. Im Freien gelagert,	eingefüllt	1,485	7,5	2450000
			15,0	2200000
Im Raum gelagert,	eingefüllt	1,650	7,5	1400000
			13,0	14500000
Im Raum gelagert,	eingerüttelt	1,950	11,0	1400000
4. Quetschsand, fein. Im Freien gelagert,	eingefüllt	1,365	7,5	1300000
			15,0	1150000
Im Raum gelagert,	eingefüllt	1,645	7,5	190000
Im Raum gelagert,	eingerüttelt	2,050	6,0	185000
5. Schweißsand, trocken,	eingefüllt	1,380	7,5	500000
			15,0	250000
	eingerüttelt	1,590	13,0	125000
6. Kieselgur, pulverförmig,	eingefüllt	0,255	20,0 bis 1,5 g/qcm undurchlässig[20])	
7. Magnesia usta, pulverförmig,	eingefüllt	0,237	20,0 bis 1,5 g/qcm undurchlässig[20])	

wurde mit einem Gummipistell zerbrochen, zum Trocknen auf Filtrierpapier gelegt und durch ein Sieb von ca. 0,05 cm Maschenweite gesiebt. Die groben Körner und kleinen Wurzeln usw. wurden verworfen. Spezifisches Gewicht des bei 100° getrockneten Bodens = 2,549. Spezifisches Gewicht des lufttrocknen Bodens mit 1,41 Proz. H_2O = 2,496.

Der Sandboden war weitgehend frei von Ton, er dient als Typ für einen sehr durchlässigen Boden.

Keiner dieser Böden befand sich in seinem ursprünglichen Zustand: Die Lehmböden waren getrocknet und enthielten zu Beginn der Versuche keine Feuchtigkeit. Die Tonböden waren lufttrocken und enthielten 2 Proz. Wasser. Der Sandboden verhält sich ähnlich.

Beim Einfüllen der Böden rotierte das 3,23 cm weite Rohr um seine Längsachse und wurde gelegentlich auf die Unterlage gestoßen. Zu starkes Rütteln verursacht eine sichtbare Trennung der kleineren von den größeren Teilchen. Die Rotation und das Rütteln wird solange fortgesetzt, bis die hierdurch erreichbare dichteste Lagerung verwirklicht ist.

Tabelle XXIV.

Bezeichnung	Hohlraumvolumen W	Spezifische Durchlässigkeit $D_G d\eta$	$D d\eta$
Sandboden	0,363	$47 \cdot 10^{-12}$	$23{,}5 \cdot 10^{-12}$
	0,362	46	23
Lehmboden	0,495	8,4	2,4
	0,475	5,9	1,0
Tonboden	0,428	6,3	0,5
	0,423	5,3	0,4

Der sehr starke Abfall der mit Wasser gemessenen spezifischen Durchlässigkeit erklärt sich ohne weiteres aus der Quellung der Bodenkolloide. Wir verweisen hier auf die Untersuchungen von I. Wityn[21]), der die Wasserdurchlässigkeit verschiedener russischer Böden in ihrer Abhängigkeit von der mechanischen Zusammensetzung und ihrem Elektrolytgehalt studierte.

10. Die Luftdurchlässigkeit von Geweben.

Über die Luftdurchlässigkeit von Geweben haben wir recht wenig quantitative Untersuchungen in der Literatur gefunden. Ein Teil von ihnen ist uns leider nicht zugänglich, z. B. Mc Nicho-

[20]) Da die Luft von unten in die Pulverschicht hineingedrückt wird, so gilt dies nur solange, als das Eigengewicht der Schüttung auf ihre Unterlage größer bleibt als der dort herrschende, nach oben gerichtete Luftüberdruck. Auch diese an Sandschüttungen gewonnenen Resultate sind in ihrer Größenordnung durchaus in Übereinstimmung mit den entsprechenden Versuchen der beiden vorhergehenden Abschnitte 8a und 8b.

[21]) I. Wityn, Int. Agrikult. wiss. Rundschau 2, 591. „Über die Durchlässigkeit lehmiger Böden."

las und Hedrick[22]): „Die Struktur und die Eigenschaften der Fallschirmseide"; Cleary[23]): „Über die Luftdurchlässigkeit der Fallschirmseide"; Barr[24]): „Über die Bestimmung der Wasserdichtigkeit von Geweben".

Wir beschränken uns deshalb auf die Arbeit von Schiefer und Best[25]), in der zur Kennzeichnung der benutzten Meßapparatur einige quantitative Angaben über die Luftdurchlässigkeit käuflicher Seide gemacht werden.

Zum besseren Verständnis des Meßprinzips müssen wir auf die Apparatur kurz eingehen (vgl. die schematisierte Skizze).

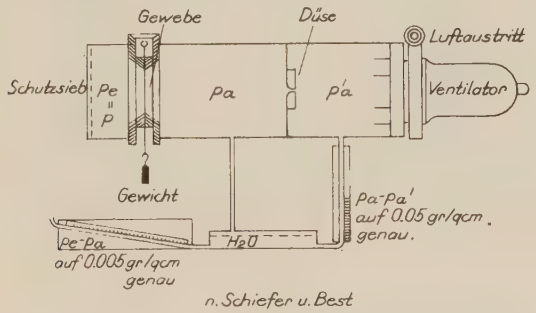


Fig. 4

Mit einem Ventilator wird Luft angesogen, die zuerst das zwischen zwei Ringen eingespannte Gewebe und dann eine besonders geformte Düse durchströmt. Der Druckabfall über dem Gewebe (p_e—p_a) und über der Düse (p_a—p_a') wird mit zwei Wassermanometern gemessen.

Nach einer von Buckingham abgeleiteten Gleichung (vgl. die vorhergehende Mitteilung) kann man für eine gegebene Düse vom Durchmesser $2\,r$ und eine gegebene Druckdifferenz beiderseits der Düse (p_a—p_a') das Luftvolumen ausrechnen, das durch die Düse in der Zeiteinheit hindurchströmt. Dieses „theoretische Volumen" wird mit dem „wahren Volumen" verglichen, das bei denselben Druckdifferenzen von Gasmessern genau angezeigt wird. Der Quotient aus diesen beiden Volumen „wahres Volumen/theoretisches Volumen" wird als Strömungskoeffizient bezeichnet und dient zur Kalibrierung der betreffenden Düse. Insgesamt wurden 9 Düsen verwendet: $2\,r = 1$ mm, 1,4, 2, 3, 4, 6, 8, 11, 16 mm. Mit diesem Düsensatz kann ein Meßbereich von 0,509 bis 356 ccm/qcm/Sek. beherrscht werden.

Für größere oder kleinere Strömungsgeschwindigkeiten muß die Größe der durchströmten Gewebefläche verkleinert oder vergrößert werden. Bei den hier ausgeführten Messungen betrug sie $F = 38{,}3$ qcm.

Die Berechnung des „theoretischen Luftvolumens V_T" geschieht nach der Gleichung:

$$V_T = 2{,}12\,(2\,r)^2 \sqrt{T_e} \sqrt{(p_a'/p_a)^{\frac{10}{7}} - (p_a'/p_a)^{\frac{12}{7}}} \quad (36\,a)$$

Hierin bedeuten V_T das Luftvolumen in Litern pro Minute beim herrschenden Atmosphärendruck $p = p_e$. $2\,r$ den Düsendurchmesser in mm. T_e die absolute Temperatur der Luft.

Ist p_a' nur wenig kleiner als p_a, so kann man für die zweite Wurzel schreiben:

$$\sqrt{\frac{2}{7}\,\frac{(p_a - p_a')}{p_a}}$$

und man erhält:

$$V_T = 1{,}133\,(2\,r)^2 \sqrt{T_e} \sqrt{\frac{(p_a - p_a')}{p_a}}. \quad (36\,b)$$

Nach experimenteller Bestimmung des Strömungskoeffizienten α erhält man das korrigierte Volumen V_K.

Da dasselbe Luftvolumen natürlich auch durch die Fläche F des Gewebes strömt, so kennzeichnet der Ausdruck: $\frac{V_K\,1000}{F\,60}$ das Luftvolumen in ccm, das in 1 Sek. unter der Druckdifferenz (p_e—p_a) g/qcm durch 1 qcm des Gewebes (bei der Versuchstemperatur und dem herrschenden Atmosphärendruck) hindurchströmt, oder $u = \frac{V_K\,1000}{F\,60}$ cm/Sek. bei der Druckdifferenz (p_e—p_a) g/qcm.

Bezieht man diese Geschwindigkeit — was theoretisch hier eigentlich nicht statthaft ist — auf die Druckdifferenz von 1 g/qcm, so erhalten wir die „Gasdurchlässigkeit D_G":

$$D_G = \frac{u}{(p_e - p_a)},$$

sofern der Quotient $2\,p/(p_e + p_a) = 1$ gesetzt werden darf.

Die Umrechnung der von Schiefer und Best an zwei verschiedenen Proben (A und B) der käuflichen Seide erhaltenen Werte liefert folgende Resultate:

1. Die bei verschiedenen, aber konstanten Strömungsgeschwindigkeiten auftretenden und einander korrespondierenden Druckdifferenzen betragen:

[22]) Mc Nicholas und Hedrick, B. S. Techn. Paper. Nr. 266; Techn. Notes, Nat. Advis. Commit. for Aeronaut. Nr. 335.

[23]) Cleary, Parachute cloth. The Amer. Silk. J. (June 1930).

[24]) Barr, Dep. sci. ind. Res., 2d Rpt. Fabrics Coord. Res. Commit. (London 1930).

[25]) H. F. Schiefer und A. S. Best, Bur. Standards J. Res. **6**, 51 (1931). „A portable Instrument for Measuring Air-Permeability of Fabrics."

Tabelle XXV.

für das Gewebe: $(p_e—p_a)$ g/qcm	für die Düse: $(p_a—p_a')$ g/qcm Probe A. 6 mm	$2r =$ 8 mm	Probe B. 6 mm	$2r =$ 8 mm
0,127	0,254	0,127	0,431	0,203
0,254	1,24	0,406	1,60	0,610
0,508	3,96	1,270	4,82	1,78
0,762	8,12	2,41	9,45	3,17
1,1015	12,82	3,81	15,10	4,82
1,270	18,65	5,54	21,60	6,94
1,524	25,15	7,36	28,7	9,15
1,778	32,4	9,28	36,3	11,43

Unter Berücksichtigung, daß der Druck p_e mit dem bekannten herrschenden Atmosphärendruck identisch ist, wird nun aus diesen Daten die Größe V_T berechnet und mit Hilfe des Strömungskoeffizienten (α) das korrigierte Volumen ermittelte.

Bezieht man V_K auf die Flächeneinheit des Gewebes und drückt man sie durch ccm, qcm und Sek. aus, so resultieren die nebenstehenden Luftgeschwindigkeiten u cm/Sek.

2. Die Zahlenwerte für die äußere Strömungsgeschwindigkeit der Luft (21°, 65 Proz. relative Feuchtigkeit).

Tabelle XXVI.

$(p_e—p_a)$ g qcm	u cm/Sek. Probe A. 6 mm	8 mm	$2r =$ Δ Proz.	Probe B. 6 mm	8 mm	$2r =$ Δ Proz.
0,127	4,28	2,8	41,6	5,6	4,48	22,2
0,254	9,63	8,66	10,6	10,9	11,97	9,3
0,508	17,30	17,78	2,7	19,15	20,70	7,8
0,762	24,70	24,70	0,0	26,60	28,15	5,6
1,015	31,20	30,75	1,4	34,00	34,70	2,0
1,270	37,65	37,00	2,0	40,40	41,20	1,9
1,524	43,40	42,70	1,6	46,00	47,30	2,8
1,778	48,80	47,60	2,5	51,60	52,90	2,4

Die unter dem Symbol Δ verzeichneten Zahlen geben die prozentuale Gesamtabweichung von der mittleren Strömungsgeschwindigkeit an. Für Druckdifferenzen größer als 0,508 g/qcm sind die Abweichungen klein. Will man die Strömungsgeschwindigkeit bei kleineren Druckunterschieden messen, so müssen kleinere Durchmesserwerte für die Düsen gewählt werden, um größere Druckdifferenzen längs der Düse zu erzielen. Die $(p_a—p_a')$ müssen zweckmäßig größer als ca. 5 g qcm sein.

Vergleicht man die u-Werte der beiden Proben bei Verwendung derselben Düse, so beträgt bei größeren Druckdifferenzen [etwa von $(p_e—p_a) = 0{,}762$ ab] der Unterschied der Proben für die 6 mm Düse 7 Proz. und für die 8 mm Düse 11 Proz. Bei richtiger Wahl der Düsen beträgt die Genauigkeit der Methode weniger als ± 2 Proz. Dieser Fehlerbereich ist kleiner als der durch ungleichmäßige Webstruktur bedingte Schwankungsbereich der Strömungsgeschwindigkeit.

3. Die Luftdurchlässigkeit des Gewebes. Unter den vorher gemachten Einschränkungen ergibt sich für die Luftdurchlässigkeit des Gewebes (Probe A, Düse 6 mm).

Tabelle XXVII.

$(p_e—p_a)$ g/qcm	$D_G = \frac{u}{(p_e—p_a)}$ qcm/Sek./g
0,127	33,7
0,254	37,9
0,508	34,0
0,762	32,4
1,015	30,8
1,270	29,6
1,524	28,4
1,778	27,4

Die Luftdurchlässigkeit des netzartig strukturierten Gewebes (D_G) ist also noch um zwei Zehnerpotenzen kleiner als die im Abschnitt 6b behandelten Leerräume.

11. Die molekulare Durchlässigkeit von Kapillarsystemen.

Die „molekulare Durchlässigkeit" D_K von kanalartigen Kapillarsystemen für verdünnte Gase ist nach den theoretischen Entwicklungen der vorhergehenden Mitteilung definiert durch die Gleichung:

$$D_K = \frac{\text{const}}{d}\sqrt{\frac{RT}{M}} \quad \text{(vgl. Gl. 16)}.$$

In der Konstanten verbirgt sich der Einfluß der Querschnittsform, der Querschnittsgröße und die Orientierung der Kanäle auf die Molekularströmung.

Wenn zwei verschiedene Gase vom Molekulargewicht M_1 bzw. M_2 durch dasselbe Kanalsystem nacheinander hindurchströmen, so muß — gemäß der obigen Gleichung — der Quotient der molekularen Durchlässigkeiten mit der Quadratwurzel aus dem Quotienten der reziproken Molekulargewichte übereinstimmen:

$$\frac{(D_K)_1}{(D_K)_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}.$$

Knudsen hatte diese Beziehung — wie schon in der vorhergehenden Mitteilung erwähnt wurde — an einem Kapillarsystem aus 24 gebündelten Einzelkapillaren bestätigt ($d = 2$ cm, $r = 3{,}33 \cdot 10^{-3}$ cm, $\overline{p}_{max} = 23$ cm Hg, $\overline{p}_{min} = 1{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm Hg).

Für die freie Diffusion gelöster Stoffe gilt bekanntlich nach Exner: $K\sqrt{M} = \text{konst.}$, worin K den freien Diffusionskoeffizienten bezeichnet. Diffundieren zwei verschiedene Stoffe nacheinander unter gleichen Bedingungen durch dasselbe Medium, so gilt auch hier:

$$\frac{K_1}{K_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}.$$

Auch für die Dialyse erhält man unter gewissen Einschränkungen dasselbe Resultat.

Wenn man also bei dem Durchtritt von Gasen durch ein sehr enges Kapillarsystem feststellt, daß der Quotient ihrer Quantitäten mit der Quadratwurzel aus dem Quotienten ihrer reziproken Molekulargewichte identisch ist, so kann man aus dieser Tatsache allein noch nicht entscheiden, ob der Durchtritt in Form einer „Molekularströmung" oder einer „Diffusion" bzw. „Dialyse" erfolgte.

Knudsen[26]) kennzeichnet diese Sachlage folgendermaßen: „Das Gesetz für Strömung stimmt dann mit Grahams Gesetz für die Diffusion von Gasen durch Körper wie künstlichen Graphit überein. Die Volumina verschiedener Gase, die unter gleichen Bedingungen die engen Kanäle passieren, verhalten sich wie $\sqrt{1/\varrho}$ (ϱ = spez.Gew. der Gase). Die Atmolyse durch poröse Körper ist wesentlich als eine reine mechanische Erscheinung zu deuten. Es gibt einen kontinuierlichen Übergang von der Transpiration (Schichtenströmung) zur Diffusion. Gemischte Gase scheiden sich teilweise, wenn sie durch recht enge Spalten und Röhren strömen."

Auch für uns bildet dieser Abschnitt über die molekulare Durchlässigkeit nicht nur den Abschluß dieser Untersuchungen über die Gasdurchlässigkeit von Kapillarsystemen, sondern auch den Anfang der in den nächsten Mitteilungen behandelten „Permeation" durch Hohlraumsysteme.

a) Die Untersuchungen von Graham und Christiansen.

Graham[27]) benutzte bei seinen Versuchen Platten aus „künstlich komprimiertem Graphit, wie er zu Bleistiften benutzt wird. Der natürlich vorkommende Graphit ist von blättriger Struktur und scheint wenig oder keine Porösität zu besitzen. Er kann den künstlichen Graphit als Diffusionsscheidewand nicht ersetzen. Am nächsten zu diesem Zweck kommt dem Graphit unglasierte Tonware".

Den Durchtritt der Gase durch die Graphitplatte kennzeichnet Graham folgendermaßen: „Die Poren des künstlichen Graphits scheinen in der Tat so klein zu sein, daß das Gas in Masse (d. h. in Schichtenströmung) gar nicht durch die Platte dringen kann. Es scheinen nur Moleküle hindurchgehen zu können, und von diesen ist anzunehmen, daß sie dabei gar nicht durch Reibung behindert werden, denn die kleinsten Poren, die man sich als vorhanden im Graphit denken kann, müssen Tunnels an Größe gegen die letzten Atome eines gasförmigen Körpers sein. Die einzige bewegende Kraft dabei scheint jene innere Bewegung der Moleküle zu sein, welche gegenwärtig allgemein als eine wesentliche Eigenschaft des Gaszustandes der Materie angesehen wird."

Graham mißt die Zeit, innerhalb der gleiche Volumina verschiedener Gase unter einer gegebenen Druckdifferenz und bei gleicher Temperatur durch eine gegebene Graphitplatte hindurchtreten.

Setzt man die für Sauerstoff gefundene Zeit = 1 und seine Dichte ebenfalls $d = 1$, so ergeben die übrigen Gase folgende Werte:

Sauerstoff	Zeit = 1	$1/\sqrt{d} = 1$
Kohlensäure . . .	0,2472	0,2502
Wasserstoff . . .	1,1886	1,1760

(Plattendicke 0,05 cm, Eintrittsdruck p_e = 10 cm Hg).

Diese und verschiedene andere Versuche zeigten immer wieder das Resultat, daß für verschiedene Gase das unter gleichen Bedingungen hindurchgetretene Gasvolumen der Quadratwurzel aus der Gasdichte umgekehrt proportional war.

„Diese Durchdringung der Graphitplatte von Gasen scheint ganz von deren eigener Molekularbewegung herzurühren, gar nicht unterstützt von der Transpiration (d. h. Schichtenströmung). Sie scheint die molekulare oder diffuse Bewegung in möglichst einfacher Weise darzutun. Dieses reine Resultat muß der wundervoll feinen Porösität des Graphits zugeschrieben werden. Die Zwischenräume oder Kanäle scheinen so klein zu sein, daß die Transpiration oder der Massendurchgang ganz unterdrückt wird. Der Graphit wird ein Molekularsieb, welches bloß Moleküle durchgehen läßt.

Die Zeiten der Effusion sind ähnlich denen des Gesetzes der molekularen Diffusion, allein es ist wichtig zu bemerken, daß die Effusions- und

[26]) M. Knudsen, Ann. d. Phys. (4), **28**, 75 (1909). „Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibung der Gase durch Röhren."

[27]) Th. Graham, Ann. d. Phys. (4), **30**, 415 (1863). „Über die molekulare Beweglichkeit der Gase."

Diffusionsphänomene wesentlich in ihrer Natur verschieden sind. Die Effusion ergreift die Massen eines Gases, die Diffusion dagegen die Moleküle."

Dank der verschiedenen Durchtrittsgeschwindigkeit von Sauerstoff und Stickstoff durch eine Graphitplatte, muß Luft nach ihrem Durchtritt eine andere Zusammensetzung aufweisen als vor ihrem Eintritt in die Graphitplatte. Derartige Veränderungen in der Zusammensetzung eines Gasgemisches wurden von Graham experimentell bewiesen. Graham bezeichnete diesen Vorgang als „Atmolyse".

Von C. Christiansen[28]) wurden diese Ergebnisse Graham's durch Modellversuche bestätigt. Als Kapillare bzw. Kapillarsystem benutzte der Verfasser zwei aufeinander gepreßte Glasplatten oder eine Schicht von 100 Folien dünnsten Stanniols, die zwischen den Platten zusammengepreßt wird. Durch den Platten- bzw. Folienzwischenraum werden die Gase hindurchgedrückt. Strömt ein Gas zwischen zwei Platten, deren Abstand einige Wellenlängen (Na-Licht) beträgt (10^{-3} cm), dann sind die von Graham für Transpiration gefundenen Gesetze (Schichtenströmung) zu erwarten und gemischte Gase gehen unverändert hindurch. Wird aber der Abstand bedeutend kleiner als eine Wellenlänge ($1{,}5 \cdot 10^{-5}$), dann müssen die Gase ohne Reibung hindurchgehen und gemischte Gase sich teilweise scheiden (Atmolyse). Diese Erwartungen sind auch im wesentlichen erfüllt worden. ($d = 2$ cm, $p_e = 748{,}4$ mm Hg, $p_a = 33{,}4$ mm Hg, $t^0 = 16{,}4^0$.)

Zusammenfassung.

Die Arbeit befaßt sich im wesentlichen mit der Durchlässigkeit von Kapillarsystemen für Gase, zu Vergleichszwecken werden aber auch Durchlässigkeitswerte für Flüssigkeiten angegeben.

Fast sämtliche in der Literatur vorliegenden Durchlässigkeitsangaben wurden von uns umgerechnet und durch das cg*s-System ausgedrückt. Als Durchlässigkeitsgröße wird — nach Möglichkeit — die „Spezifische Gasdurchlässigkeit" $D_G d\eta$ oder die „Spezifische Flüssigkeitsdurchlässigkeit" $Dd\eta$ tabelliert, die eine wichtige Strukturkonstante für das betreffende Kapillarsystem darstellt und aus der jederzeit rückwärts das Gas- bzw. Flüssigkeitsvolumen ermittelt werden kann, das unter bestimmten Versuchsbedingungen durch das betreffende Kapillarsystem hindurchströmt. Der Zahlenwert der spezifischen Durchlässigkeit variierte bei den hier beschriebenen Systemen von 10^{-16} qcm bis 10^{-4} qcm. Außerdem wird für jedes Kapillarsystem das Kapillarvolumen pro cm des betreffenden Aggregates (W) angegeben, soweit es den Arbeiten direkt entnommen oder aus anderen Daten nachträglich berechnet werden kann.

Folgende Hohlraumsysteme wurden behandelt:

1. Papier-, Zellulose- und Zelluloseestermembranen. Das Schwebstoff-Filter und die Kornschüttung einer Gasmaske.
2. Verschiedene Holzarten.
3. Verschiedene Lederarten.
4. Ein Kieselsäuregel.
5. Verschiedene Sedimentsteine.
6. Verschiedene künstliche Steine, Mauerwerk usw.
7. Verschiedene Bau- und Wärmeschutzstoffe.
8. Verschiedene Kornschüttungen.
9. Verschiedene Bodensorten.
10. Ein Seidengewebe.
11. Zum Schluß werden die Untersuchungen von Knudsen, Christiansen und Graham über die „molekulare Durchlässigkeit" von Kapillarsystemen und die Permeation durch Graphit besprochen, die zu den nächsten Mitteilungen über „Die Permeation durch Hohlraumsysteme" überleiten.

Aus den hier geschilderten Untersuchungen heben wir schon jetzt folgende Ergebnisse besonders hervor:

1. Die spezifische Durchlässigkeit eines gegebenen Kapillarsystems ist — gemäß der Theorie — unabhängig von der Natur und Temperatur der laminar hindurchströmenden Flüssigkeit bzw. des Gases. Die mit Gas gemessene spezifische Durchlässigkeit erweist sich jedoch erwartungsgemäß größer als die mit Wasser gemessene, wenn

a) die Querschnitte der Kapillaren so klein werden, daß die Dicke der an den Kapillarwänden „ruhenden" Flüssigkeitsschicht einen beträchtlichen Bruchteil der Kapillarenweite ausmacht;

b) das Kapillarsystem irgendwelche Substanzen enthält, die in der durchströmenden Flüssigkeit quellen.

2. Die spezifische Durchlässigkeit ist für die innere Struktur des Kapillarsystems eine sehr charakteristische Größe, die für geringe Ände-

[28]) C. Christiansen, Ann. d. Phys. (NF) **41**, 565 (1890). „Die atmolytische Strömung der Gase."

rungen in der Weite der Kapillaren sehr empfindlich ist. Um so bemerkenswerter ist die Übereinstimmung, die oft von verschiedenen Forschern für die spezifische Durchlässigkeit bestimmter Arten von Kapillarsystemen gefunden wird.

3. Die Messung der Gasdurchlässigkeit erwies sich bei unseren Membranuntersuchungen als viel zweckmäßiger, leichter und schneller ausführbar als die Messung der Wasserdurchlässigkeit. Wir sind zu der Ansicht gekommen, daß man nur dann die letztere Größe zur Charakterisierung eines Kapillarsystems heranziehen soll, wenn sich ihre Bestimmung aus irgendwelchen Gründen nicht umgehen läßt.

Über die Wirkung der Ultraschallwellen auf die Kolloiderscheinungen.

IV. Mitteilung: Die Peptisation von Quecksilbersulfid.[1])

Von Naoyasu Sata und Yosiaki Niwase.

(Aus dem Chemischen Institut der Kaiserlichen Universität zu Osaka und dem Siomi-Forschungsinstitut für Physik und Chemie, Osaka, Japan.) (Eingegangen am 7. August 1937.)

1. Einleitung.

Den Mechanismus der USW.-Peptisation[2]) flockiger Niederschläge, von denen wir zuerst Eisenhydroxyd[3]) untersucht haben, konnten wir nicht aufklären, weil mit diesem Material komplizierte Nebenerscheinungen auftreten, die das Isolieren der USW.-Wirkung erschweren. Es ist bekannt, daß das Eisenhydroxyd, wie allgemein[4]) auch andere Hydroxyde, keine einfache Verbindung ist, sondern eine verwickelte Zusammensetzung besitzt. Es ist somit verständlich, daß die USW.-Peptisation des Eisenhydroxyds auch nicht einfachen Gesetzmäßigkeiten gehorchen wird. Tatsächlich stören unerwartete Nebenerscheinungen wie z. B. die Autopeptisation[5]) die Beobachtung der Wirkung der USW. Vom kolloidchemischen Standpunkt aus werden die Erscheinungen noch komplizierter, da diese Peptisation eine Art „chemische Peptisation"[6]) ist.

In der vorhergehenden Arbeit[7]), in der die USW.-Peptisation von Kohle in Äthyläther untersucht wurde, traten diese Komplikationen nicht auf, da es sich um eine reine „Adsorptionspeptisation" handelt. Es wurde gezeigt, daß auch für die USW.-Peptisation ein Peptisator (oder Stabilisator) unbedingt notwendig ist und daß bei diesem Beispiel eine an Kohle adsorbierte kleine Menge von Wasser als Peptisator fungierte. Aber bei der genauen Feststellung des Peptisationsmechanismus stößt man auf die Schwierigkeit, daß die Kolloidstruktur der aktivierten Kohle als disperse Phase noch nicht vollständig bekannt ist. Die aktivierte Pulverkohle enthält nämlich außer Feuchtigkeit noch verschiedene andere Substanzen, die bei ihrer Herstellung bei der Aktivierung zugesetzt wurden. Um Komplikationen auszuschließen, wurde als disperse Phase der Quecksilbersulfid-Niederschlag verwendet.

2. Über die Eigenschaften des HgS-Niederschlags als Ausgangsmaterial für kolloidchemische Untersuchungen.

Die Herstellung der kolloiden Lösung geschah durch Einleiten von H_2S in eine Suspension des chemisch gefällten flockigen Niederschlages von HgS. Diese Herstellungsmethode wurde von C. Winssinger[8]) zuerst angewendet und H. Freundlich und Mitarbeiter[9]) hatten an HgS-Solen, die nach dieser Methode hergestellt wurden, eingehende kolloidchemische Untersuchungen ausgeführt. Trotzdem besonders darauf hingewiesen wurde, daß die Soleigenschaften[10]), wie z. B. die Beständigkeit, die Konzentration usw. von dem Aussehen des gefällten HgS-Niederschlags stark abhängig sind, sind keine besonderen Vorsichtsmaßregeln bei der Herstellung des HgS-Niederschlags als Ausgangsmaterial getroffen worden. Daraus ersieht man, daß für kolloidchemische Untersuchungen schon die Behandlung des Ausgangsmaterials besondere Vorsicht verlangt. Im Vergleich mit Eisenhydr-

[1]) Deutsch bearb. von K. Hoffmann, Leipzig.
[2]) Abkürzung von „Ultraschallwellen".
[3]) N. Sata und S. Watanabe, Kolloid-Z. **73**, 50 (1935); **78**, 277 (1937).
[4]) R. Fricke und G. F. Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate, Handb. d. allgem. Chemie, Bd. IX (Leipzig 1937); A. Lottermoser und K. Schmied, Kolloid-Beih. **45**, 211 (1937).
[5]) Loc. cit., Kolloid-Z. **78**, 277 (1937).
[6]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **43**, 249 (1927).
[7]) N. Sata, Kolloid-Z. **81**, 182 (1937).
[8]) C. Winssinger, Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. (3) **15**, 390 (1888); Bull. Soc. chim. France (2) **49**, 452 (1888).
[9]) H. Freundlich und H. Schucht, Z. physik. Chem. **85**, 641 (1913).
[10]) Z. physik. Chem. **85**, 643 (1913).

oxyd ist es aber schon ein großer Vorteil, daß bei der Reinigung durch Dekantieren keine Nebenerscheinungen wie z. B. Autopeptisation, Hydrolyse usw. eintreten, die die Komplikationen im vorhergehenden Fall verursacht haben. Durch einen Vorversuch wurde nachgewiesen, daß bei HgS unter geeigneten Bedingungen, wie erwartet, die USW.-Peptisation ohne Zusatz eines Peptisators erfolgt, d. h. ohne Durchleiten von H_2S. Auf Grund eines ähnlichen Gedankenganges wie bei den vorhergehenden Versuchen mit Eisenhydroxyd, ist es auch hier zu erwarten, daß die kleine Menge von Verunreinigungen, die hauptsächlich aus H_2S bzw. Cl-Ionen zu bestehen scheinen, die an Sulfid-Nierderschlag adsorbiert blieben, durch Anregung mit USW. die Peptisatorwirkung zeigten.

3. Herstellung des Niederschlages und die Abhängigkeit der Peptisierbarkeit vom Reinheitsgrad.

Da wir in diesem Fall die Hydrolyse nicht zu berücksichtigen brauchen, wird man erwarten, daß die Konzentrationen der reagierenden Lösungen nicht viel Einfluß auf die Beschaffenheit des ausgefällten Niederschlags haben werden, so wie wir es schon beim Eisenhydroxyd erfahren haben[11]). Aus diesem Grunde konnten wir die Konzentration der $HgCl_2$-Lösung zu 2,00 g pro 100 ccm fixieren [wie H. Freundlich[12]); sie ist ungefähr halbgesättigt]. Das $HgCl_2$ ist das Kahlbaum-Präparat mit Garantieschein. Das H_2S-Gas wurde aus Schwefeleisen (synthetisch, As-frei) und Salzsäure entwickelt und fand nach dem Durchleiten durch zwei mit Wasser gefüllte Waschflaschen Verwendung. Es gibt sonst zahlreiche Reindarstellungsmethoden[13]), die aber für unseren Zweck meistens nicht geeignet sind, wo es sich immer um stundenlanges ununterbrochenes Durchleiten von H_2S handelte. Die Reaktion selbst verläuft, wie bekannt, nach folgender Gleichung:

$$HgCl_2 + H_2S = HgS + 2\,HCl.$$

Der Niederschlag scheidet sich jedoch zunächst in vollkommen kolloider Form aus, eine opaleszierende bläulichweiße Trübung ergebend, worauf schon N. Morosow[14]) hingewiesen hat. Der Farbton des Niederschlages ändert sich dann von milchweiß über grauweiß, bräunlichgrau, bräunlichschwarz bis sich endlich ein schwarzer, flockiger Niederschlag abscheidet. Der Vorgang selbst nimmt, je nach der Menge der Reaktionsflüssigkeit, 5—20 Minuten in Anspruch. Die Reaktion erfolgte unter kräftigem Rühren mit einem elektrischen Rührer, um die Verhältnisse beim Ausflocken möglichst gleich zu halten. Um die Reaktion noch zu vervollständigen, wurde das Durchleiten von H_2S noch 30 Minuten nach dem Abscheiden des schwarzen Niederschlages fortgesetzt. Dann wurde die gewöhnliche Reinigung durch Dekantieren ausgeführt. Die Cl-Reaktion (mit $AgNO_3$) und H_2S-Reaktion (mit Bleiazetat) verschwinden nach etwa 10 bis 15maligem Dekantieren. Sicherheitshalber setzten wir das Dekantieren bis 30mal fort, womit der erste Schritt unserer Reinigung beendet ist.

Die Dispersionsmethode nach Winssinger besteht darin, daß man diesen Niederschlag durch wiederholtes Durchleiten von H_2S peptisieren läßt. Aber beim Versuch der USW.-Peptisation kommen noch die an dem Niederschlag adsorbierten Verunreinigungen, die sich durch gewöhnliches Dekantieren nicht beseitigen lassen, stark zur Geltung. In der Tat scheidet ein in obenerwähnter Weise gereinigter Niederschlag nach langem Stehen oft sehr wenig aber doch nachweisbare Chlor- bzw. Schwefelwasserstoffionen ab. Als weitere einfachste Reinigungsmethode kommen vorläufig in Frage: Dekantieren in der Hitze oder Elektrodialyse.

4. Über die Reinigung durch Kochen und Dekantieren und die Peptisierbarkeit so gereinigter Niederschläge.

Gegenüber dem Fall beim Eisenhydroxyd, wo sich die Reinigung in der Hitze nur unter beschränkten Bedingungen ausführen ließ, wegen Hydrolyse bzw. Autopeptisation, können wir jetzt beim HgS die Reinigung in der Hitze sehr leicht und ohne Komplikationen ausführen. Der HgS-Niederschlag wurde, nachdem er, wie obenerwähnt, durch einfaches Dekantieren gereinigt war, in Wasser suspendiert, am Rückflußkühler gekocht und die ausgetriebenen Verunreinigungen in der Hitze abdekantiert. Dabei darf man nicht übersehen, daß durch das Kochen nicht nur die adsorbierten Verunreinigungen entfernt wurden, sondern daß auch der Niederschlag selbst z. B. Strukturänderungen durch die Hitze erfahren kann, wie im Fall des Eisenhydroxyds[15]), was

[11]) Loc. cit., Kolloid-Z. **73**, 51 (1935).
[12]) H. Freundlich, loc. cit., Z. physik. Chem. **85**, 643 (1913).
[13]) L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen (Stuttgart 1920).
[14]) N. I. Morosow, Kolloid-Z. **36**, 21 (1925).
[15]) T. Katsurai, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **12**, 16 (1929); T. Katsurai und T. Watanabe, ebendort **13**, 89 (1930); H. Weiser und W. Milligan, J. physic. Chem. **39**, 26 (1935) usw.

natürlich die Peptisierbarkeit einigermaßen beeinflussen könnte. Der Kontrollversuch hierfür wurde in folgender Weise ausgeführt. Es wurde zweimal dieselbe Menge HgS, das wie oben erwähnt hergestellt und durch 30maliges Dekantieren gewaschen wurde, in zwei verschiedenen Kolben gekocht. Von diesen zwei Serien wurde die eine gekocht ohne jede weitere Berührung, während bei der anderen das Wasser oft abdekantiert und reines Wasser zugesetzt wurde, sobald sich Cl-Ionen darin nachweisen ließen. Von Zeit zu Zeit wurde von beiden Serien eine kleine Menge des Niederschlages abpipettiert und auf seine Peptisierbarkeit mit H_2S hin geprüft. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Dekantierte Serie							
Kochdauer/Tage	2	5	6	10	12	14	26
Dekantieren *)	2	—	3	—	—	4	—
$\varkappa \cdot 10^6$ **)	0	34,6	41,8 → 0	333,9	45,0	63,5→0	58,1
Cl-Reaktion	0	0	Spur → 0	0	0	0	0
H_2S-Peptisation	Stark; ganz undurchsichtig		Weniger; dunkelbraun	Kaum; Spur bräunlich		Keine Peptisation; ganz klar	

Nicht dekant. Serie						
Kochdauer/Tage	2	5	6	10	12	14
$\varkappa \cdot 10^6$	—	23,6	24,0	43,3	44,4	55,3
Cl-Reaktion	Bläulich		Bläulichweiß opaleszierend	Weiße Trübung nimmt allmählich zu		
H_2S-Peptisation	In allen Fällen fast gleich; sehr stark, ganz undurchsichtig					

*) Einmal Dekantieren bedeutet, daß die Probe wiederholt so oft dekantiert, bis die Leitfähigkeit des Wassers, in welchem der Niederschlag suspendiert, gleich der des reinen Wassers wird, was durchschnittlich 4—5maliges Dekantieren erfordert.

**) Die spezifische Leitfähigkeit, gemessen mit dem Apparat von Hartmann und Braun (Frankfurt a. M.). $\varkappa = 0$, bedeutet, daß die Leitfähigkeit so klein ist, daß man das Tonminimum kaum hören kann.

Dieser Versuch zeigt, daß die H_2S-Peptisation kaum durch langtägiges Kochen beeinflußt wird, wenn man das Wasser nicht durch Dekantieren wechselt, wenn Kochen und Dekantieren nebeneinander ausgeführt wird, anderseits nimmt die Peptisierbarkeit stark ab, bis endlich gar keine Peptisation beim Durchleiten von H_2S mehr erfolgt. Hier möchten wir noch darauf hinweisen, daß H_2S für sich nicht der alleinige Peptisator sein kann, sondern Peptisation des HgS-Niederschlages erst unter Mitwirkung dritter Substanzen (vielleicht Cl-Ionen), die durch das Kochen und Dekantieren in die abdekantierte Flüssigkeit übergegangen sind, erfolgt. Da der Niederschlag anfangs in der Reaktionsflüssigkeit mit ihrem Überschuß an Ionen auch nicht peptisierbar ist, gilt auch hier die allgemeine Regel, daß Peptisatoren (Stabilisatoren) nur in mittleren Konzentrationen ihre volle Wirkung entfalten, wie es schon von v. Weimarn und seinen Mitarbeitern sowohl theoretisch als auch experimentell bestätigt worden[16]) ist.

5. Über die USW.-Peptisation des durch Kochen und Dekantieren gereinigten Niederschlages.

In dem oben ausgeführten Versuch wurde festgestellt, daß man durch Kochen und Dekantieren die Reinheit des Niederschlages soweit erhöhen kann, bis er mit H_2S nicht mehr peptisierbar ist. Die Wirkung von USW. auf diesen Niederschlag wurde dann untersucht.

Wie bekannt, kann man die chemische bzw. kolloidchemische Wirksamkeit der USW. nicht einfach mit der vom betreffenden USW.-Sender aufgenommenen Leistung proportional setzen, da sie außerdem stark abhängig ist von der Tiefe der Ölschicht, von der Dicke, Größe und Form des Gefäßes, in welchem sich die zu bestrahlende Probe befindet, von der Menge der Probe oder von ihren physikalischen Eigenschaften, wie z. B. Dichte, Viskosität, Wärmekapazität usw., ganz allgemein wird sie also von allen Substanzen beeinflußt, durch die die USW. hindurchgehen müssen, bis sie den Niederschlag erreichen. Um diese Wirksamkeit zu definieren, wurden bereits einige Versuche[17]) ausgeführt, die aber noch nicht ganz einwandfrei zu sein scheinen.

Für die Untersuchung der USW.-Peptisation mußten wir bei jeder Probe variierende Mengen

[16]) P. P. v. Weimarn, Kolloid-Z. **4**, 127 (1909); Kolloid-Beih. **1**, 105 (1910); E. Iwase, Kolloid-Z. **45**, 31 (1928); N. Sata, Bull. chem. Soc. Japan **11**, 487, 491 (1936).

[17]) G. Schmid, Angew. Chem. **49**, 117 (1936); W. Daniewski, Acta physica polon. **2**, 45 (1936).

Tabelle II.

HgS-Gel ccm	0,01	0,05	0,5	1,0	3,0	5,0
Wasser ccm	4,99	4,95	4,5	4,0	2,0	0
I-USW. für 30 Sek.	Tief braun	Bräunlich schwarz undurchsichtig				
Nach 5 Tagen	Bräunlich halbdurchsichtig	Tief braun, fast undurchsichtig	Oben bräunlich klar; unten undurchsichtig		Fast ganz klar	Ganz klar
Handschütteln	Wieder undurchsichtig peptisiert				Setzen sofort ganz klar ab	
II-USW. für 30 Sek.	Bräunlich halbdurchsichtig	Ganz undurchsichtig			Flocken setzten sofort ab und die Flüssigkeit tief braun	fast ganz klar
Nach 2 Tagen	Wie nach 5 Tagen nach I-USW.				Ganz klar	
III- und weitere USW.	Die Resultate sind die gleichen wie nach II-USW.					

von Niederschlägen untersuchen, d. h. die Abhängigkeit der Bodenkörperregel prüfen, da die Peptisierbarkeit stark von der Niederschlagsmenge abhängig ist und es uns nicht möglich war, eine immer gleiche Menge von dem Niederschlag aus den verschiedenen Proben (Niederschlagsuspensionen) abzupipettieren.

Zur Kontrolle wurde zuerst die Bodenkörperregel mit frisch hergestelltem, durch 30maliges Dekantieren gereinigtem HgS untersucht. Die Tabelle II und Fig. 1 stellen die Ergebnisse dar.

Hierbei ist folgendes besonders zu beachten; erstens, daß das Peptisationsmaximum bei verhältnismäßig kleiner Bodenkörpermenge auftritt; und zweitens, daß die USW.-Peptisation erst nach zwei- oder dreimaligem Bestrahlen den Gleichgewichtszustand erreicht. Daraus könnte man vermuten, daß der durch einfaches Dekantieren gereinigte Niederschlag noch bedeutende Mengen koagulierend wirkender Substanzen enthält[18]), durch deren Wirkung bei den Proben mit etwas größerer Niederschlagsmenge der mit USW. peptisierte Niederschlag nach kurzer Zeit wieder koaguliert; und zweitens scheint der Niederschlag, der aus ziemlich großen Flocken besteht, durch einmaliges USW.-Bestrahlen nicht vollkommen bis zum Endzustand zerkleinert zu werden. Die weitere Reinigung wurde, wie erwähnt, durch Kochen und Dekantieren vorgenommen, die Peptisierbarkeit des Niederschlages bei verschiedenen Reinheitsgraden durch die Untersuchung der Bodenkörperregel verfolgt. Als Maßstab des Reinheitsgrades haben wir vorläufig die Cl-Ionenkonzentration angenommen, weil wir sie am einfachsten und auch empfindlichsten nachweisen können. Die elektrische Leitfähigkeit mag manchmal für einen solchen Zweck empfindlicher sein, aber sie ist, wie bekannt, ein Summeneffekt aller elektrischleitenden Substanzen, bei dem wir die einzelnen Elemente nicht voneinander unterscheiden können.

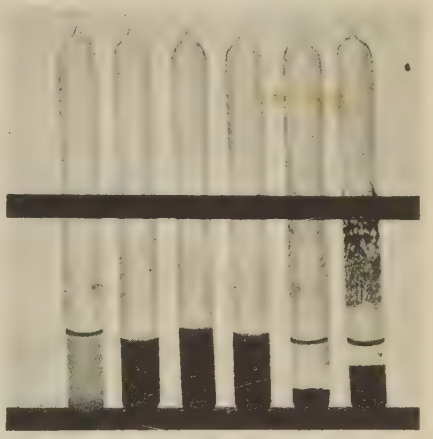


Fig. 1

So z. B. ersieht man aus der Tabelle I sofort, daß die Cl-Reaktionen und die Leitfähigkeit nicht parallel miteinander verlaufen.

Nun wurde das HgS im Wasser suspendiert und im Kolben mit einem Rückflußkühler Tag und Nacht gekocht. Ab und zu wird eine Probe abpipettiert und die Leitfähigkeit sowie die Cl-Ionenkonzentration nachkontrolliert, während man die Hauptsuspension wiederholt abdekantiert, bis die Leitfähigkeit der des reinen Wassers nahe kommt, und das Kochen weiter fortgesetzt. Nebenbei wurde an den jeweils abpipettierten Proben die Peptisierbarkeit durch H_2S sowie bei USW. untersucht.

Dadurch wurde festgestellt, daß der Reinheitsgrad des HgS-Niederschlages nach sehr langanhaltendem Kochen und wiederholtem Dekantieren doch zu einem Endzustand gelangt, wo auch das USW.-Bestrahlen keine Kolloid-Peptisation bei allen Bodenkörperverhältnissen

[18]) Siehe loc. cit., Kolloid-Z. **78**, 280 (1937).

verursachen kann. Bis zu diesem Endzustand gibt es, wie sich erkennen läßt, etwa drei Stufen des Reinheitsgrades, wie in der Tabelle III und Fig. 2 und 3 zusammengestellt.

Tabelle III.

Reinheitsgrad	Niedrig	Mittelmäßig	Hoch
Reinigung durch Kochen und Dekantieren	Bis 10 Tage	20 bis 30 Tage	Mehr als 40 bis 50 Tage
Reinheit bezogen auf die Cl-Reaktion	1. Tag bleibt Cl-frei, aber nach 2- bis 3-tägigem Kochen ohne Dekantieren Spuren von Cl-Ion nachweisbar (mit $AgNO_3$ bläulich bis bläulichweiß opaleszierend)	Bleibt 3 bis 5 Tage Cl-frei	Bleibt noch nach mehr als 10tägigem Kochen ohne Dekantieren Cl-frei
H_2S-Peptisation	Peptisiert sofort ganz undurchsichtig, wie frisches HgS ohne Kochen	Bei H_2S-Durchleiten kaum eine Peptisation; wird aber danach stark geschüttelt, dann ganz undurchsichtig peptisiert	Vollkommen unpeptisierbar, auch nicht nach wiederholtem Schütteln
USW.-Peptisation (Bodenkörperregel)	Bodenkörperregel erkennbar; das Peptisationsmaximum liegt bei verhältnismäßig kleiner Bodenkörpermenge (siehe Fig. 1)	Typische Bodenkörperregel; das Peptisationsmaximum verschiebt sich nach größerer Bodenkörpermenge (siehe Fig. 2)	Bodenkörperregel läßt sich erkennen, aber das disperse System ist nicht kolloid, grauschwarz und auch sehr unbeständig (siehe Fig. 3)

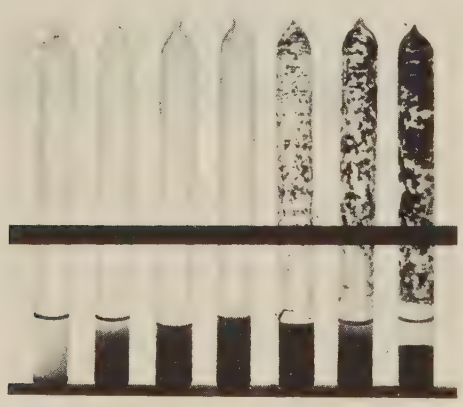


Fig. 2

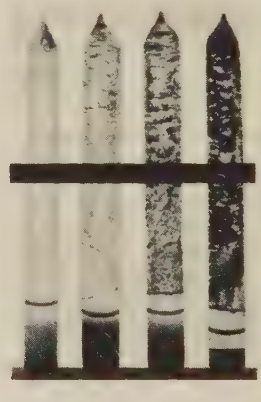


Fig. 3

Die Peptisationskurve der Bodenkörperregel aus der Tabelle II könnte man schematisch wie etwa in Fig. 4 darstellen. Die Peptisationsart des

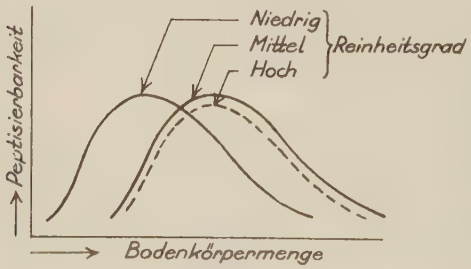


Fig. 4

hochgereinigten HgS verhält sich genau wie die einer Suspension eines feinen Pulvers in einer mit demselben chemisch nicht reagierenden Flüssigkeit[19]), wie es z. B. beim Quarzpulver in Wasser der Fall ist.

Zur Kontrolle haben wir auch die Reinigung durch Elektrodialyse ausgeführt. Zu diesem Zweck wurde ein Elektrodialysator nach Wo. Pauli[20]) benutzt, und zwar besitzt er eine Mittelkammer von ca. 300 ccm Inhalt und ist mit

[19]) A. von Buzágh, Kolloidik (Dresden und Leipzig 1936), 256.
[20]) Z. Elektrochem. **39**, 107 (1933).

Cellophanmembran und Pt-Drahtnetzelektroden von 70 mm Durchmesser ausgerüstet. Die Dialyse wurde mit 100 Volt Spannung unter kräftigem Rühren und oftmaligem Wasserwechseln ausgeführt und so lange fortgesetzt, bis der durchgehende Strom unverändert bleibt, was etwa 30—40 Tage in Anspruch nimmt. Die Reinheit des so gereinigten Niederschlages ist aber nicht so gut, so daß er im Hinblick auf seine Peptisierbarkeit kaum von dem anfänglich 30mal dekantierten HgS zu unterscheiden ist, d. h. er läßt sich durch H_2S sofort stark peptisieren und die USW.-Peptisation verhält sich auch wie bei einem Niederschlag von niedriger Reinheit (siehe Tabelle II). Außerdem wurde festgestellt, daß dieser Niederschlag beim Kochen noch merkbare Mengen von Cl-Ionen abscheidet.

6. Schlußbemerkung.

Es ist gelungen, einen hochgereinigten USW.-beständigen HgS-Niederschlag in oben beschriebener Weise durch Kochen und Dekantieren herzustellen, ohne daß Komplikationen auftreten, was sich bei den vorhergehenden Versuchen mit Eisenhydroxyd wegen verschiedener Nebenerscheinungen, wie z. B. Autopeptisation, Hydrolyse usw., nicht ohne weiteres ausführen ließ.

Durch den Versuch läßt sich nachweisen, daß die Wirkung der USW. nur in dem Sinne „Kolloid-Dispergierung" erfolgt und daß, was die Beständigkeit der so entstandenen Kolloidteilchen anbetrifft, die USW. allein, das ist ohne Mitwirkung von Peptisator (Stabilisator), in irgendeinem Sinne keinen Effekt ausüben können. Hierbei möchten wir noch darauf hinweisen, daß die genannte Einteilung der Reinheit, wie in Tabelle III, keine absolute, sondern nur eine provisorische ist.

Es steht soweit fest, daß der HgS-Niederschlag seinen Reinheitsgrad bei der Reinigung, bezogen auf die Peptisierbarkeit, etwa in drei Stufen ändert. Um diese Stufen einfacher festzulegen, haben wir vorläufig die Cl-Reaktion und die Kochdauer als Maß genommen. Selbstverständlich meinen wir jedoch nicht, daß diese Einheit ein idealer Maßstab ist, sondern wir hoffen später ein noch besseres Maß auffinden zu können, mit dem man noch einfacher und vollständiger den Reinheitsgrad feststellen könnte. In der Tat haben wir während unserer Versuche schon oft erfahren, daß die Abhängigkeit zwischen Cl-Reaktion und Peptisierbarkeit ziemlich veränderlich ist, meistens entsprechend der Menge des untersuchten Niederschlages, und zwar wenn man von nicht zu großen Mengen, wie z. B. 5 g $HgCl_2$/200 ccm ausgeht, verschwinden die Cl-Ionen schon nach 7—10tägigem Kochen und Dekantieren vollkommen, während der Niederschlag noch stark H_2S-peptisierbar ist. Anderseits verbleiben, wenn man mit einer größeren Niederschlagsmenge, wie z. B. 20 g $HgCl_2$ pro 400 ccm anfängt, die Cl-Ionen so hartnäckig, daß auch nach einer Behandlung von 30—40 Tagen noch Spuren der Cl-Ionen nach 2—3tägigem Kochen nachgewiesen werden können, wenn man nicht dekantiert, wohingegen die Peptisierbarkeit des Niederschlags schon die der hochgereinigten USW.-beständigen Stufe erreicht hat. Man wird daher vermuten, daß der HgS-Niederschlag durch das lange Kochen außer der Abgabe der an demselben adsorbierten Verunreinigungen, auch noch strukturelle Änderungen infolge der Hitzeeinwirkung in irgendeiner Weise erleidet und die möglicherweise einen Einfluß auf die Peptisierbarkeit des Niederschlags ausüben können. Zur Klärung dieser Frage erscheint uns jedoch eine röntgenoskopische Strukturuntersuchung des Niederschlages erforderlich.

Über diese Untersuchung sowie über die kolloidchemischen Eigenschaften der aus diesem hochgereinigten HgS hergestellten HgS-Sole wird demnächst berichtet werden.

7. Zusammenfassung.

1. Es werden vergleichende Untersuchungen zwischen Peptisierbarkeit und Reinheit von HgS-Niederschlag, welcher aus $HgCl_2$-Lösung mit H_2S gefällt ist, angestellt.

2. Es wurde gezeigt, daß der Niederschlag durch einfaches Kochen, ohne Dekantieren kaum in seiner Peptisierbarkeit beeinflußt wird, wohingegen durch gleichzeitig ausgeführtes Dekantieren seine Peptisierbarkeit stark vermindert wird.

3. Durch die Reinigung durch Kochen und Dekantieren wurde der Niederschlag zuerst H_2S-beständig und nach 40—50tägiger Behandlung sogar USW.-beständig.

4. Es wurde dabei festgestellt, daß es dabei drei Stufen des Reinheitsgrades gibt, nämlich: der H_2S- und USW.-peptisierbare; der H_2S-beständige aber USW.-peptisierbare und der H_2S- und USW.-beständige Zustand.

5. Damit wurde bestätigt, daß an gereinigtem HgS weder H_2S noch USW. allein seine beständige Kolloid-Peptisation verursachen können, sondern erst bei Vorhandensein winzigster Mengen von dritten Substanzen ein beständiges kolloid-disperses System gebildet werden kann.

6. Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß nach sehr langem Kochen und Dekantieren der HgS-Niederschlag noch eine strukturelle Änderung erleidet, die seine Peptisierbarkeit einigermaßen beeinflußt.

7. Es wurde darauf hingewiesen, daß die Cl-Ionen dabei eine wichtige Rolle spielen. Da aber im System außer Cl-Ionen noch andere Verunreinigungen vorhanden sind, erscheinen zum Feststellen des Zusammenhangs zwischen Peptisierbarkeit und Cl-Ionenkonzentration noch weitere Untersuchungen erforderlich.

* * *

Dem Organ zur Förderung der Wissenschaften in Japan (Nippon-Gakuzitu-Sinkokai), mit dessen Unterstützung uns das Aufbauen des USW. Senders ermöglicht wurde, möchten wir unseren besten Dank aussprechen.

Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose. II.

Deformationsmechanismus, Quellungsanisotropie und mechanische Eigenschaften stark gequollener Hydratzellulosegele.

Von P. H. Hermans (Breda-Ginneken) und A. J. de Leeuw (Delft).

(Eingegangen am 20. September 1937.)

Theoretischer Teil.

A. Die Quellungsanisotropie gedehnter isotroper Zellulosefäden.

In der I. Mitteilung[1]) hat der eine von uns (H.) für zwei extreme, schon von O. Kratky[2]) als Grenzfälle bezeichnete theoretische Zustände des mizellaren Aufbaues der Zellulose, die quantitative Beziehung zwischen Quellungsanisotropie Q und Verstreckungsgrad v gedehnter isotroper Fäden abgeleitet:

1. Auf Grund der Deformationstheorie von Eckling und Kratky, welche in einem viskösen Medium eingebetteten frei voneinander beweglichen Stäbchen postuliert [Formel (10)].

2. Auf Grundlage eines von Bungenberg de Jong[3]) verwendeten Schemas einer räumlichen Netzstruktur, bei der die stäbchenförmigen Teilchen an ihren Enden miteinander (beweglich) verbunden sind. Es wurde dabei einfachshalber ein isotropes, kubisches Raumgitter als Ausgangszustand postuliert [Formel (11)].

In der Fig. 7 stellen die gestrichelten Kurven den theoretischen Verlauf der Quellungsanisotropie $Q = B/L$ (Breitenquellung : Längenquellung) als Funktion der Streckung v dar. Die Kurve A entspricht dem Deformationsmechanismus Eckling's und Kratky's [Formel (10)]; die Kurve B der Theorie des kubischen Raumnetzes [Formel (11)]; während die Kurven C und D die in der I. Mitteilung ebenfalls behandelten Kurven für Filme darstellen nach den For-

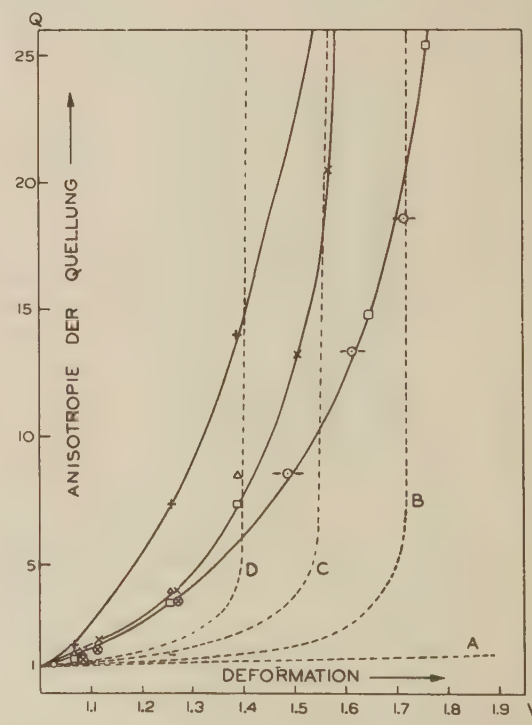


Fig. 7. Die Quellungsanisotropie Q als Funktion des Dehnungsgrades v; experimentelle Kurven ausgezogen, theoretische Kurven gestrichelt. A nach der Deformationstheorie van Eckling und Kratky, B und D nach der Theorie des kubischen Raumnetzes, C nach der Theorie von Kratky für Hydratzellulosefilme.

[1]) Kolloid-Z. 81, 143 (1937). Zwecks leichterer Verweisung sind die Formeln, Tabellen und Figuren hier von der I. Mitteilung an weiter numeriert.

[2]) Vgl. I. Mitteilung Fußnoten 7 und 17.

[3]) Bungenberg de Jong, Z. physik. Chem., Cohen-Festband, 205 (1927).

meln (13) nach Kratky (wenig gequollene Hydratzellulosefilme) und (14) (zweidimensionale Netzstruktur).

Die ausgezogenen Kurven stellen die an 600—1200 Proz. gequollenen Zellulosexanthogenat und Zellulosefäden gewonnenen experimentellen Daten dar (deren nähere Besprechung weiter unten im Abschnitt D erfolgen wird, siehe Seite 314).

Es ist sogleich unverkennbar, daß das experimentelle Verhalten völlig von der Kurve *A* [Formel (10)] abweicht, während es sich weit mehr und sogar auffallend gut den auf Basis netzartiger Strukturen abgeleiteten Formeln anschließt. Wir bemerken aber:

a) daß die *Q*-Werte zu Anfang der Deformation schneller ansteigen als nach der für Fäden abgeleiteten theoretischen Kurve *B*;

b) daß der Wert $Q = \infty$ bisweilen schon bei einer Streckung $v = 1{,}5$ bis 1,6 erreicht wird. In der näheren Diskussion in den Abschnitten B und C dieser Arbeit werden wir darauf zurückkommen.

In der Fig. 8 ist weiter die nach der Theorie des kubischen Raumgitters berechnete Volumenabnahme eines Fadens als Funktion der Strekkung [siehe Formel (12)] durch die gestrichelte, und eine aus zwei Beobachtungsreihen experimentell gefundene Kurve durch eine ausgezogene Kurve dargestellt.

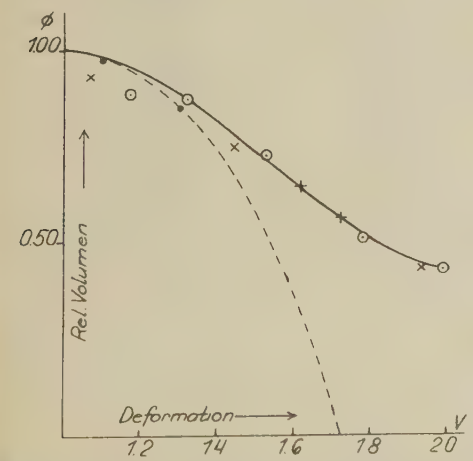


Fig. 8. Volumenabnahme bei der Dehnung. Experimentelle Kurve ausgezogen; theoretische Kurve für kubisches Raumnetz gestrichelt.

Bei der Deformation der isotropen Zellulosefäden nimmt man also, der Vorstellung einer Netzstruktur entsprechend, tatsächlich eine sehr erhebliche Volumenverminderung wahr. Es wird dabei deutlich beobachtet, daß reichliche Mengen Quellungsflüssigkeit ausgepreßt werden, die sich zu an den Fäden entlang fließenden Tropfen vereinigen. Daß die experimentelle Kurve von dem des schematischen geometrischen Modelles mit zunehmender Dehnung immer mehr abweicht und wegen des endlichen Eigenvolumens der Teilchen schließlich horizontal abbiegen muß, ist klar.

Aus den Fig. 7 und 8 ist zu folgern, daß der Deformationsmechanismus bei diesen Zellulosegelen mindestens eine sehr große Ähnlichkeit aufweist mit der Deformation eines netzartigen Gebildes. Für das Mitspielen einer plastischen Verformung im Sinne eines aneinander „Vorbeigleitens" der Mizelle, ist vorläufig aus diesen Daten noch keinerlei Motiv zu entnehmen.

B. Diskussion der Feinstruktur der Hydratzellulosegele in Verbindung mit den Ergebnissen des vorangehenden.

Wie schon in der I. Mitteilung dargetan wurde, beruht unsere Grundannahme, daß die Anisotropie der Quellung prinzipiell ein Maßstab für die mittlere Teilchenorientierung darstellt, ausschließlich auf der Voraussetzung, daß der elementare Quellvorgang grundsätzlich beschränkt ist auf eine Wasseraufnahme (oder Abgabe) in den Richtungen senkrecht zur „Hauptvalenzkette" des chemischen Zellulosemoleküls.

Diese Grundannahme ist daher unabhängig von weiteren speziellen Vorstellungen über den Feinbau des betrachteten Makroobjektes. Solche müssen aber herangezogen werden, wenn man die Quellungsanisotropie mit anderen Eigenschaften oder Vorgängen in Beziehung zu bringen versucht. Wir haben nun im Vorangehenden gezeigt, daß in dem Verlauf der Quellungsanisotropie mit der Deformation, sowie in der bei der Deformation beobachteten erheblichen Volumenabnahme eine starke Stütze gesehen werden darf für die Ansicht, daß den Zellulosehydratgelen (auf die wir uns hier weiter ausdrücklich beschränken wollen) eine netzartige Feinstruktur zugeschrieben werden muß.

Diese Ansicht ist mit Bezug auf die Struktur der Gele im allgemeinen durchaus nicht neu. Schon in den wundervollen Arbeiten Naegeli's findet man sie, wie so manche sonstige moderne Anschauung ausgesprochen[4]). Außer bei Bun-

[4]) „Wir können uns dieses Gelatinieren wohl nur in der Art vorstellen, daß die Mizelle sich in Ketten aneinander einhängen und ein Gerüst von Balken mit weiten Maschen bilden" und „Die Mizelle vereinigen sich... indem sie beliebig, bald mehr baumartig, bald mehr netzartig, aneinander hängen." Naegeli, Theorie der Gärung (1879), 102, 127; zitiert aus Ostwald's Klassiker Nr. 227.

genberg de Jong (loc. cit.) findet man sie dann später bei manchen anderen modernen Autoren[5]).

Wir wollen nun versuchen zu zeigen, daß die Annahme einer netzartigen Struktur auch aus anderen Gründen gefolgert werden muß und dann weiter versuchen, uns von dieser Feinstruktur eine klarere Vorstellung zu gewinnen.

Die Rohstoffe, aus der wir unsere „Zellulose-lösungen" und die „Hydratzellulose" herstellen, sind fast immer die natürlichen Zellulosefasern, über deren Feinbau nach den neueren Ansichten folgende Möglichkeiten vorliegen:

1. Es werden stäbchenförmige, kristalline Bauelemente angenommen, bestehend aus Bündeln gittermäßig gut geordneter Fadenmoleküle (Mizelle), mehr oder weniger deutlich begrenzter Form (Meyer und Mark) [siehe schematische Darstellung in Fig. 9] [6]).

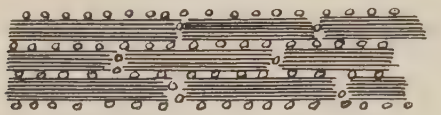


Fig. 9. Schema der Mizellarstruktur einer Zellulosefaser mit eingelagerten Wassermolekülen. Gut begrenzte Teilchen.

2. Es werden aus Fadenmolekülen aufgebaute Strukturen angenommen mit nur annähernd gittermäßiger Ordnung, durchzogen von lokalen Diskontinuitäten [Pierce, Miles, Neale, Astbury[7])] (siehe schematische Darstellung in Fig. 10).

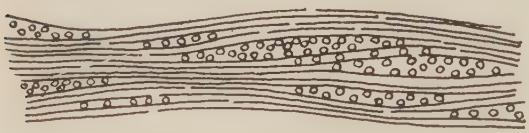


Fig. 10. Schema der Mizellarstruktur einer Zellulosefaser mit eingelagerten Wassermolekülen. Unregelmäßige Gitterstörungen, keine gut begrenzten Teilchen.

Beide Auffassungen können mit den röntgenographischen Ergebnissen in Einklang gebracht werden. Aus letzteren ist übrigens ebenfalls abzuleiten, daß in den meisten natürlichen Fasern außerdem noch beträchtliche Mengen amorpher Bestandteile vorkommen, die man sich dann etwa denken kann als „lose" eingelagerte, nicht gittermäßig geordnete Fadenmoleküle.

Für die Zelluloselösungen stehen zur Zeit immer noch zwei extreme Auffassungen einander gegenüber:

a) die Fadenmoleküle sind zu kinetisch selbständigen Teilchen ganz aus dem Gitterverband herausgetreten;

b) die gittermäßigen Bindungen (kristalline Teilchen) bleiben ganz oder teilweise erhalten und es gehen Aggregate von Fadenmolekülen (Mizelle) in Lösung.

Nach der in der Fig. 9 gegebenen Vorstellung wären es die gut begrenzten in der Faser vorgebildeten Mizelle selbst, die in die Lösung übergehen, nach der Vorstellung der Fig. 10 sind es aber vielmehr unregelmäßig gebildete, teilweise aber noch immer kristalline Teilchen, die sich zu selbständigen, kinetischen Einheiten aus dem Faserverband loslösen [siehe die schematische Vorstellung in Fig. 11[8])].

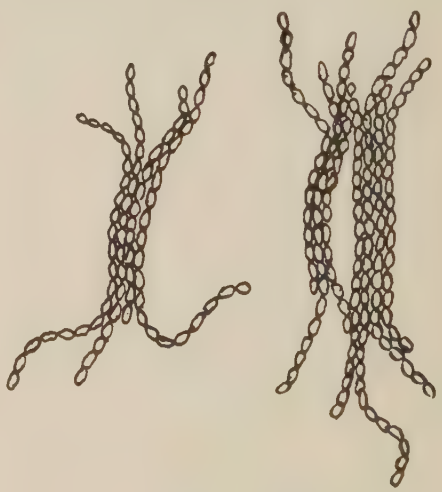


Fig. 11. Mizelle mit gefransten Enden.

In beiden Fällen ist daneben noch zu rechnen mit der Möglichkeit einer gewissen Menge aus

[5]) Siehe z. B. Gerngroß, Herrmann und Abitz, Biochem. Z. **228**, 409 (1930); Z. physik. Chem. Abt. B. **10**, 371 (1930); Schneider, Faserforschg. **12**, 171 (1937); Kratky, Kolloid-Z. **70**, 14 (1935), hat sich ebenfalls klar für Netzstrukturen ausgesprochen; auch Wo. Ostwald, z. B. Kolloid Z. **40**, 58 (1926); **46**, 248 (1928) usw.

[6]) Die kleinen Kreise stellen in der Faser adsorbierte Wassermoleküle vor.

[7]) The colloid Aspects of Textile Materials, General discussion, Trans. Faraday Soc. (1933); siehe auch Frey-Wyssling, Protoplasma **25**, 261 (1936).

[8]) Ähnliche Mizelle hat sich Naegeli zweifelsohne vorgestellt, wo er schreibt: „Der innere Bau der Mizelle ist kristallinisch, während die äußere Gestalt alle möglichen Formen zeigen kann." Theorie der Gärung (1879), 123. Vgl. auch Faust, Kolloid-Z. **46**, 329 (1928). Auch Meyer und Mark sprachen im Jahre 1928 schon von der Möglichkeit einer amorphen „Rindensubstanz" der Mizelle, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 611 (1928).

dem „amorphen Anteil" in Lösung gegangener „freier" Fadenmoleküle.

Eventuell sind die in Lösung gegangenen Teilchen durch bei der Herstellung der Lösung stattgefundene chemische Prozesse (wie z. B. Luftzutritt zur Cuoxamlösung, Alkalizellulosereife bei der Viskoseherstellung) zu kleineren Einheiten abgebaut. Die aus der Lösung wieder regenerierten Zellulosegele müssen nun wohl aufgebaut gedacht werden aus Teilchen, welche den in der Lösung angenommenen entsprechen und die durch irgendwelche Bindungsart wieder zu einem festeren, gegenseitigen Zusammenhang gekommen sind.

In dem isotropen regenerierten Gel wären es also entweder gut ausgebildete Stäbchen nach Fig. 9, die mehr unregelmäßigen Aggregate aus Fig. 11 oder lose Fadenmoleküle, welche das Gel aufbauen. Die letzte Möglichkeit ist wohl auszuschließen, da aus den röntgenographischen Daten hervorgeht, daß in diesen Gelen wenigstens noch ein beträchtlicher Teil der Zellulose in „kristalliner" Form vorliegt und ein Zusammenschluß loser Fadenmoleküle bei der Koagulation zu einigermaßen ausgebildeten, gittermäßig geordneten Aggregaten kaum anzunehmen ist.

Die in dieser Arbeit studierten Fäden wurden dargestellt durch Ausfließenlassen einer normalen (für die Kunstseideherstellung bestimmten) Betriebsviskose, mit 8 Proz. Zellulosegehalt, aus einer Glaskapillare in einer 2 n Ammonsulfatlösung. Diese isotropen Fäden bestehen aus einem Zellulosexanthogenatgel (mit 1 Xanthogenatgruppe auf etwa $2^1/_2$ $C_6H_{10}O_5$) und weisen einen Quellungsgrad[9]) von etwa 1200 Proz. auf. Werden diese Fäden durch Erhitzen bzw. durch eine saure Behandlung „fixiert" zu schwefelfreien Zellulosehydratgelen, dann beträgt der Quellungsgrad immerhin noch ca. 600 Proz.

Wenn man sich nun die Teilchen nach den Annahmen 1 und b) vorstellt, und annimmt, daß die im Gel eingeschlossene Wassermenge die Teilchen gleichmäßig umhüllt, so ist der relativ feste Zusammenhang im Gel ganz unverständlich. Haben die Teilchen die Größe $500 \times 40 \times 40$ Å[10]), so berechnet sich ihre gesamte Oberfläche in 1 ccm Zellulose zu $6 \cdot 10^6$ qcm $= 6 \cdot 10^{22}$ Å^2. Da weiter ein adsorbiertes Molekül Wasser etwa 9 Å^2 Platz braucht, kommen bei einer 1 Molekül Wasser starken Adsorptionsschicht $6 \cdot 10^{22}/9$ Wassermoleküle $= 0{,}17$ g Wasser pro ccm Zellulose. In dem 600 Proz. gequollenen Gel wären dann also die Teilchen mit einer etwa 30 Moleküle Wasser starken Schicht bedeckt.

Berücksichtigt man, daß in der aus Holzzellstoff hergestellten Viskose Teilchen von nur etwa $^1/_3$ der obengenannten Masse vorkommen[11]), so wären diese immerhin noch mit einer 14 Moleküle starken Wasserschicht beladen. Ein festes Gel wäre dann unvorstellbar.

Das gleiche gilt wohl auch noch für Teilchen nach den Annahmen 2 und b). Nur im Falle loser, voneinander unabhängiger Fadenmoleküle wäre die genannte Wassermenge fast genügend, um die ganze Oberfläche derselben 1 Molekül dick zu belegen[12]), und wäre ein fester Zusammenhang also denkbar.

Die letzte Möglichkeit ist aber aus obengenanten Gründen auszuschließen. Diese Überlegungen führen dann notwendig zur Annahme, daß die Teilchen im Gel sich an gewissen Stellen berühren (bzw. sehr viel dichter nähern, als dem mittleren Abstand ihrer Schwerpunkte entspricht) und daß sie somit zu einer netzartigen Struktur zusammengeschlossen sein müssen[13]). Eine solche wäre besonders gut vorstellbar bei unregelmäßigen Teilchen nach der Fig. 11.

In erster Linie taucht dann die Frage auf, in welcher Weise man sich den gegenseitigen Zusamenhang der Teilchen in den „Knotenpunkten" des Netzes zu denken hat. Ohne auf die Natur der diese Bindung bewirkenden Kräfte einzugehen, halten wir es für berechtigt anzunehmen, daß es dieselben Kräfte sind wie diejenigen, welche den gittermäßigen Zusammenhang der Cellobioseketten im kristallinischen Anteil der Zellulose (und die Kohäsion in den aus Zellulose aufgebauten Körper überhaupt) bedingen.

[9]) Unter „Quellungsgrad" wollen wir in dieser Arbeit verstehen das Volum des Gels ausgedrückt in Prozenten des Volums der darin enthaltenen lufttrockenen Zellulose; 1 Liter der Viskose enthält 61 ccm lufttrockene Zellulose und hat somit einen „Quellungsgrad" von etwa 1650 Proz.

[10]) Es ist dies die Größenordnung der Mizellen natürlicher Fasern nach den oft zitierten Abhandlungen von Herzog, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1254 (1925); J. physic. Chem. **30**, 463 (1926); Mark und Hengstenberg, Z. Kristallogr. **69**, 271 (1928); Meyer und Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 593 (1928), deren Grundlage heute allerdings nicht mehr gesichert ist.

[11]) Dieses Verhältnis entspricht etwa den verschiedenen Schätzungen über den Abbau der Mizelle bei der Viskoseherstellung.

[12]) Kraftwirkungen zwischen zwei Molekülen durch eine Doppelschicht von zwei Wassermolekülen hindurch sind noch annehmbar.

[13]) Naegeli, loc. cit., 127, schreibt im Jahre 1879: „Gemeinsam ist allen Mizellverbänden, daß die einzelnen Mizellverbände an der ganzen Oberfläche mit Wasser umgeben sind und daß der Zusammenhang durch größere Annäherung der Mizelle, somit durch Verminderung der trennenden Wasserschicht an bestimmten Stellen zustande kommt."

Wir wollen dann weiter die Voraussetzung machen, daß wo immer zwei sich in Lösung befindliche Cellobioseketten — seien es freie oder zu Verbänden mehrerer Ketten gehörige — einander genügend dicht nähern, eine Bindung zwischen ihnen zustande kommt. Die völlige Unlöslichkeit der Zellulose in Wasser führt von selbst zu dieser Annahme. Es ist dabei für unsere weitere Betrachtung zunächst unwesentlich, ob dabei etwa auch noch eine Bedingung zu stellen ist für die Größe der einander berührenden Bezirke, bzw. die gegenseitige Orientierung der Ketten bei der Annäherung. In den Zelluloselösungen binden sich die darin anwesenden, kinetisch von einander unabhängigen Teilchen nicht, weil sie nach den Ansichten der Kolloidchemie durch die Gegenwart lyophiler Gruppen, wie z. B. Xanthogenatgruppen oder Kupferamminkomplexe, durch Wasser- (bzw. Solvat-)Mantel geschützt sind und sie sich daher nicht „genügend dicht" nähern können.

Betrachten wir nun den Gelatinierungsvorgang, dann fängt dieser immer an mit einer Verminderung der Anzahl lyophiler Gruppen bzw. einem Abbau des schützenden Wassermantels, und wenn nun genügend weit dehydratisierte Stellen zweier Teilchen sich begegnen, tritt an dieser Stelle eine Bindung auf[14]). In dieser Weise bilden die Teilchen nach der Gelatinierung ein zusammenhängendes Gerüst durch die ganze Flüssigkeit. Daß die Berührung der Teilchen vorläufig beschränkt bleibt auf die hydrophoben Stellen, die sich zuerst zufällig begegnet sind und sich nicht weiter schön gittermäßig ordnen (nicht kristallisieren), liegt daran, daß sie erstens dazu zu wenig beweglich sind, und zweitens, daß sie gerade durch die bei der Gelatinierung primär gebildete netzartige Struktur erst recht in ihrer Bewegung behindert, „immobilisiert", werden.

Stellt man sich die Teilchen im ursprünglichen Meyer'schem Sinne[15]) als gut begrenzte Stäbchen vor, dann wäre die Gelstruktur etwa nach der schematischen Darstellung in der Fig. 12 zu denken. Unter zugrundelegen von Teilchen im Sinne der Fig. 11 käme die in der Fig. 13 widergegebene Vorstellung in Frage.

Wir müssen nun gleich erkennen, daß eine Feinstruktur nach der Fig. 12 viel zu naiv ist

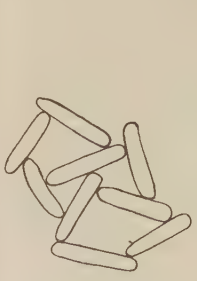


Fig. 12. Schema der Netzstruktur bei gut begrenzten Mizellen nach Fig. 9.

Fig. 13. Schema der Netzstruktur bei Mizellen nach Fig. 11.

und die meisten Eigenschaften unserer Zellulosegele nicht erklären kann. So gibt sie z. B. keine Rechenschaft von der Möglichkeit starker Schrumpfungen und Quellungen, wie sie bei vielen natürlichen und künstlichen Objekten beobachtet wird, weder von den mechanischen Eigentümlichkeiten, die sich bei der Deformation dieser Gele ergeben. Eine starke Schrumpfung, wie sie z. B. bei der Umsetzung von Xanthogenatgel in Zellulosegel, beziehungsweise beim Trocknen des Zellulosegels stattfindet, ist ohne erhebliche Verschiebungen der Knotenpunkte der Netzstruktur bei dieser Vorstellung nicht denkbar. Wenn nach den Ergebnissen dieser Arbeit eine Netzstruktur angenommen werden muß, deren Deformation unter Beibehalten der ursprünglichen Knotenpunkte des Netzes stattfinden soll, dann ist die Annahme erheblicher Verschiebungen der Knotenpunkte beim Quellen und Entquellen nicht mehr angängig.

Wir müssen daher die Vorstellung regelmäßiger, gut begrenzter Mizelle fallen lassen, und es bleibt uns nur noch die Annahme von Teilchen nach der in der Fig. 11 und 13 dargestellten Art, sogenannter „ausgefranster" Mizellen, deren „innerer Bau" kristallinisch ist, während die äußere Gestalt „alle möglichen Formen zeigen kann" (siehe Fußnote 8).

Die an den Begrenzungen des kristallinischen Teiles der Mizelle hinausragenden, nicht regelmäßig orientierten und wahrscheinlich mehr oder weniger freibeweglichen bzw. biegbaren Cellobioseketten bilden nun, eventuell zusammen mit losen, außerhalb jeder „kristallinischen" Ordnung anwesenden Kettenmoleküle den „amorphen Anteil" der Struktur, die nach unseren bisherigen Kenntnissen wohl in jedem Objekt aus regenerierter Zellulose angenommen werden sollte. Es sind dann auch wohl hauptsächlich diese Ketten, die beim primären Gelatinierungsvorgang sich am ersten hinreichend dicht (bzw. in

[14]) Bungenberg de Jong (loc. cit.) hat schon im Jahre 1927 die Annahme vorgeschlagen, daß an der Oberfläche der Teilchen mehr und weniger hydratisierte (lyophile und lyophobe) Stellen vorkommen und die Koagulation zum Gel stattfindet, indem lyophobe Stellen sich begegnen und binden.

[15]) K. H. Meyer, Kolloid-Z. 53, 8 (1930).

hinreichend günstiger Orientation) begegnen und nach der Art eines „Verfilzens" die Teilchen zu einer Netzstruktur zusammenbinden.

Nach diesem Bilde hat man sich also an der Stelle der „Knotenpunkte" der Netzstruktur solche amorphen Bereiche zu denken, und zwangsläufig muß nun auch die Deutung der Möglichkeit starker Quellungen und Schrumpfungen in irgend einer Weise nach diesen amorphen Bereichen verlegt werden, und zwar im Sinne einer Veränderung ihres Zustandes (Quellungsgrades) aufgefaßt werden[16]).

Betrachten wir nun weiter das primär gebildete Gelgerüst, das bei der Gelatinierung entsteht durch die gegenseitige Berührung und Bindung von Ketten hinreichend herabgesetzter Hydrophilie. Wenn eine weitere Dehydratisierung der Teilchen einsetzt z. B. durch Salzlösungen oder indem substituierte hydrophile Gruppen verschwinden (wie beim Aufbewahren, Erhitzen bzw. Absäuern des Xanthogenatgels), dann kommen mehr Berührungsstellen hinzu, entweder durch Bildung neuer, durch Ketten, die im Rahmen des primären Gerüstes noch eine genügende thermische Bewegungsfähigkeit behalten haben, um einander nachträglich noch begegnen zu können, oder durch Vergrößerung bestehender Berührungsstellen, und es tritt eine Entquellung auf. Die von uns studierten isotropen Xanthogenatgele schrumpfen z. B. bei ihrer Umsetzung in Zellulosehydratgele auf etwa 50—60 Proz. ihres ursprünglichen Volums.

Das so entstandene Zellulosehydratgel ist aber noch nicht in einen stabilen Zustand gekommen. Eine weitere Annäherung und gegenseitige Bindung der Teilchen ist durchaus möglich, aber die Unbeweglichkeit der netzartig verbundenen Teilchen verhindert eine weitere Annäherung derselben. Wird letztere aber von außen her forciert, dann kommen wieder neue Berührungsstellen und Bindungen hinzu und es findet eine weitere irreversibele Entquellung statt. Eine solche beobachtet man z. B. beim Trocknen dieser Gele. Durch die damit einhergehende starke Schrumpfung entstehen zwangsläufig neue Berührungsstellen[17]). In der Tab. IV sind die gemessenen Volumina zweier frisch hergestellter, isotroper und etwa 600 Proz. (in Wasser) gequollener Zellulosefäden im ursprünglichen Zustand, nach dem Trocknen und dann bei wiederholtem Befeuchten und Trocknen, zusammengestellt. Die Zahlen geben das Volum in Prozent des Volums im ursprünglichen Zustande. Man sieht, daß die Fäden nach dem erstmaligen Trocknen viel weniger, aber dann weiter auch reversibel, aufquellen.

Tabelle IV.
Quellungsgrad isotroper Zellulosefäden.

	Faden A		Faden B		
	Volum	Quellungsgrad	Volum	Quellungsgrad	
naß	100,0	552	100,0	562	Frisch
trock.	18,1	100	17,8	100	Reversible Quellung
naß	40,2	222	37,8	212	
trock.	17,6	—	17,9	—	
naß	37,2	206	38,2	214	
trock.	17,8	—	17,8	—	
naß	36,8	203	38,1	214	

Eine zweite Möglichkeit, mehr Berührungspunkte zu forcieren, wird gegeben durch die Deformation des Gels. Im Abschnitt A haben wir gezeigt, daß der Verlauf der Quellungsanisotropie und des Volumens der Zellulosegele beim Strecken große Ähnlichkeit hat mit dem bei der Strekkung einer netzartigen Struktur zu erwartenden. Unter Auspressen von Wasser wird die Struktur verdichtet, und es werden sich dabei die Berührungsstellen mehren.

In Übereinstimmung damit ist auch die Entquellung durch Deformation irreversibel. Hier tritt nun, während sich die Berührungsstellen mehren, außerdem eine zunehmende Orientierung der Teilchen ein, und es ist daher auch durchaus denkbar, daß sich dabei eventuell auch mehr neue, gittermäßig geordnete Bereiche bilden als beim Trocknen des isotropen Gels, wobei die Teilchen kreuz und quer liegen bleiben und wohl ebensoviele, aber viel unregelmäßiger ausgebildete Berührungsstellen entstehen. Wir hoffen, später noch Argumente zugunsten dieser Auffassung bringen zu können[18]).

Zusammenfassend stellen wir uns den Gelatinierungsvorgang und den Aufbau der Zellulosegele wie folgt vor:

1. Bei der, dem Gelatinierungsvorgang vorangehenden, allmähligen Dehydratisierung der in der Lösung zueinander frei beweglichen Mizelle werden an den Teilchenoberflächen bzw. an den

[16]) Weiter unten im Abschnitt E werden wir näher auf dieses Bild eingehen.

[17]) Es sei hier bemerkt, daß das starke Schrumpfen beim Trocknen mit einer eigentümlichen Wirkung des Wassers zusammenhängt. Ersetzt man das Wasser durch Äther oder Xylol, dann findet dieses Schrumpfen nicht statt und man erhält beim Trocknen tiefmatte, mit Luft durchzogene Fäden sehr niedriger Dichte. Wir kommen darauf in einer späteren Arbeit zurück.

[18]) Eine röntgenographische Untersuchung dieser Objekte wäre in diesem Zusammenhang sehr erwünscht.

mit denselben verbundenen Ketten immer mehr „hydrophobe" Stellen gebildet. Sobald die hinreichend hydrophob gewordenen Stellen zweier Teilchen sich begegnen, werden sie dadurch aneinander gebunden, und es bildet sich in dieser Weise, durch gegenseitige Bindung vieler Teilchen, eine nicht mehr frei bewegliche netzartige Struktur aus.

2. Die sich bei der Gelatinierung bindenden Teilchen (Mizelle) hat man sich vorzustellen als aus mehreren bzw. vielen Kettenmolekülen bestehende Aggregate, die in ihrem Inneren teilweise gittermäßig geordnete Bezirke aufweisen, aber von außen unregelmäßig begrenzt sind. Daneben nehmen eventuell auch gewisse Mengen freiliegender Fadenmoleküle an der Gelatinierung teil.

3. Die Bindungskräfte, welche dabei auftreten, sind dieselben intermolekularen Kräfte, welche der Kohäsion natürlicher und künstlicher Zellulosegebilde zugrunde liegen.

4. Je nachdem die an den Teilchen übriggebliebenen hydrophilen Stellen verschwinden, vergrößern sich die primär gebildeten Berührungsstellen bzw. mehren sich dieselben im Rahmen der nach der primären Gelatinierung noch übriggebliebenen lokalen Beweglichkeit der Teilchen bzw. deren hinausragenden Kettenenden.

5. Wenn alle hydrophilen Gruppen entfernt sind, hinterbleibt eine stark gequollene Netzstruktur, die zunächst nur irreversibel entquellbar ist, solange bei der Entquellung (z. B. durch Trocknen oder durch Deformation) noch neue Berührungsstellen zwischen den Teilchen hinzugebildet werden.

6. Bei der Dehnung der gequollenen Gele wird in erster Linie die netzartige Struktur zusammengezogen. Ein aneinander Vorbeigleiten der Teilchen kommt dabei weniger und höchstens erst sekundär in Frage.

7. Falls schon während oder gleich nach der Gelbildung Deformationen stattfinden, entstehen dabei infolge vergrößerter Möglichkeit zur Bildung von neuen Berührungsstellen weniger stark gequollene Zellulosegele, wie man sie z. B. bei der technischen Herstellung von Kunstfäden und Folien erhält[19]).

8. Es ist wahrscheinlich, daß bei starker Streckung der Gele wegen der dann stattfindenden Orientierung der Teilchen, außerdem in erhöhtem Maße derart beschaffene und vergrößerte Berührungsstellen ausgebildet werden, daß neue Bereiche gittermäßiger Ordnung hinzukommen und von einer gewissen Rekristallisation des Gels gesprochen werden kann.

In den Fig. 14 und 15 geben wir eine rohe schematische Vorstellung von dem Aufbau eines isotropen bzw. eines deformierten Zellulosehydratgels, die auch den relativ großen amorphen Anteil dieser Gebilde zum Ausdruck zu bringen versucht.

Fig. 14. Mizellare Netzstruktur mit kristallinen und amorphen Bereichen vor der Dehnung.

Fig. 15. Mizellare Netzstruktur mit kristallinen und amorphen Bereichen nach der Dehnung.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß bei der Deformation, neben der Verdichtung der primären Netzstruktur, ein aneinander Vorbeigleiten der Teilchen um so leichter stattfinden wird, je nachdem die an den Berührungsstellen wirksamen Kräfte kleiner sind. Das wird z. B. eintreten, wenn die intermolekularen Kohäsionskräfte durch nichtpolare Gruppen wie z. B. paraffinartige Seitenketten geschwächt werden. Man vergleiche dazu z. B. die Untersuchungen von Hagedorn und Moeller[20]) über die mechanischen Eigenschaften von Zelluloseestern einbasischer Fettsäuren mit zunehmendem Molekulargewicht. Auch der Unterschied im Verhalten bei der Deformation zwischen den von Eckling und Kratky untersuchten Filmen aus Zelluloseamyloxalat und den Zellulosehydratgelen ist in dieser Weise zu verstehen und nicht etwa eine Folge eines unterschiedlichen Quellungsgrades. Körper, die sich nach dem von Eckling und Kratky entwickelten Deformationsmechanismus verhalten, wären nach diesem Gesichtspunkte auszuwählen, während natürlich auch alle Übergänge zwischen diesen und die sich wie reine Zellulose verhaltenden Körper erwartet werden können[22]).

[19]) Spinnt man dieselbe Viskose, aus der wir unsere starkgequollenen Fäden herstellen, auf einer Kunstseidespinnmaschine in demselben Fällungsbad, dann erhält man weit weniger gequollene Fäden. Dieser Unterschied kann nur noch den Spannungen, welchen der Faden im letzten Fall, während und nach der Gelatinierung unterworfen ist, zugeschrieben werden.

[20]) Hagedorn und Moeller, Cellulosechem. **12**, 29 (1931).

[21]) Siehe I. Mitteilung, Fußnote 8.

[22]) In einer soeben erschienenen neuen Arbeit [Kolloid-Z. **80**, 139 (1937)] spricht Kratky die gleiche Ansicht aus.

Die oben gewonnene Vorstellung von der Feinstruktur der Zellulosehydratgele wollen wir nun weiter als Arbeitshypothese voraussetzen und versuchen, ob sie imstande ist, von weiteren Tatsachen Rechenschaft zu geben.

C. Das Verhältnis zwischen dem elastischen und dem bleibenden Anteil der Deformation und die Dimensionsveränderungen isotroper Zellulosefäden bei der Dehnung und nachfolgender Quellung in Verbindung mit ihrem Feinbau.

In diesem Abschnitt wollen wir noch einige weitere interessante Erscheinungen diskutieren, die sich bei den Messungen über die Dehnung und Quellung unserer Versuchsobjekte ergeben haben und versuchen, dabei weitere Stützen zu gewinnen für unsere im vorangehenden entwickelten Ansichten über die Feinstruktur dieser Gele.

Bei unseren Versuchen wurde ein isotroper Faden der Länge l_1[23]) auf die Länge l_2 gedehnt und dann wieder freigelassen. Er verkürzt sich dann wieder um einen gewissen Betrag, zuerst sehr rasch und dann in bald abklingendem Maße noch ein wenig, bis zu der Länge $l_3 > l_1$. Wir bezeichnen nun

$$\frac{l_3/l_1 - 1}{l_2/l_1 - 1} = \beta \text{ und } 1 - \frac{l_3/l_1 - 1}{l_2/l_1 - 1} = \varepsilon$$

als der „bleibende" bzw. der „elastische Anteil" der Deformation (es ist also immer $\beta + \varepsilon = 1$).

Aus den in der Tabelle V beispielsweise gegebenen experimentellen Daten[24]) sehen wir, daß der elastische Anteil ε zuerst mit dem Dehnungsgrad abnimmt und schließlich einem ungefähr konstanten, kleinen Endwert zustrebt. Fig. 16 zeigt den Verlauf von ε als Funktion von der

Tabelle V. Bleibende und elastische Dehnung und Dichtezunahme gedehnter isotroper Xanthogenatfäden als Funktion der Dehnung.

l_2/l_1	l_3/l_1	β	ε	φ/φ_0	$\varphi_0/\varphi = D/D_0$
1,30	1,04	0,13	0,87	0,980	1,02
1,48	1,17	0,35	0,65	0,885	1,13
1,58	1,31	0,54	0,46	0,875	1,14
1,70	1,52	0,74	0,26	0,730	1,37
1,86	1,76	0,89	0,11	0,595	1,68
1,89	1,78	0,88	0,12	0,525	1,90
2,09	1,99	0,91	0,09	0,445	2,24

[23]) Es werden hier die gleichen Bezeichnungen verwendet werden wie im experimentellen Teil.

[24]) Diese sind der Versuchsreihe I (siehe experimenteller Teil) entnommen. Die anderen Versuchsreihen ergeben entsprechende Resultate.

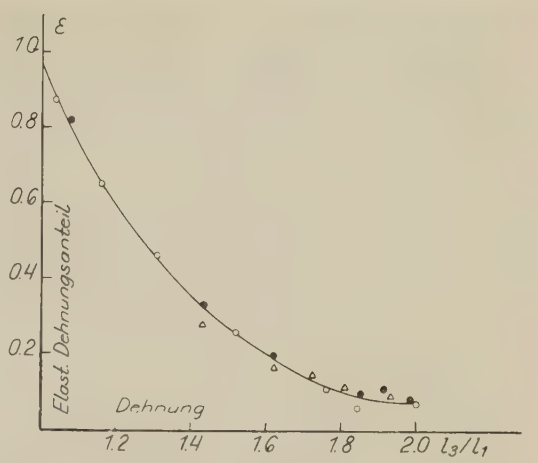


Fig. 16. Elastische Fraktion der Dehnung ε als Funktion des Dehnungsgrades v.

bleibenden Dehnung l_3/l_1 für drei verschiedene Beobachtungsreihen[25]). Durch Extrapolation ergibt sich, daß die Fäden sich für ganz kleine Dehnungen als völlig elastische Körper verhalten ($\varepsilon = 1$), während für die maximal mögliche Dehnung der elastische Dehnungsanteil ε sich einem sehr kleinen Endwert nähert, den wir hier vorläufig einfachheitshalber = 0 annehmen wollen.

In der fünften Spalte der Tabelle V ist das gemessene Volum φ des Fadens im Zustand 3 als Fraktion des Volums φ_0 des ursprünglichen ungedehnten Fadens gegeben und in der sechsten Spalte dessen reziproker Wert $\varphi/\varphi_0 = D/D_0$. Es ist darin D eine Größe, die der „Konzentration der Zellulosemasse" im Gel proportional ist, und die wir als dessen (in nicht näher definiertem Maßstab ausgedrückte) „Zellulosedichte" bezeichnen werden. Die relative Zunahme dieser Zellulosedichte ist dann $D/D_0 - 1$, eine Größe, die, wie wir gleich sehen werden, mit ε in engem Zusammenhang stehen muß.

Nach den im vorigen Abschnitt entwickelten Vorstellungen besteht der ursprüngliche, stark gequollene, isotrope Faden aus einer netzartigen Anhäufung gittermäßig geordneter Mizellbereiche, die durch deren „amorphen" Ausläufer miteinander verbunden sind bzw. in amorpher Substanz eingebettet gedacht werden müssen. Bei der Dehnung, die in der Fadenachse einen Zug und senkrecht darauf eine Kompression hervorruft, werden zuerst die in den amorphen Bereichen enthaltenen Ketten und Kettenenden aus ihrer statisch wahrscheinlichsten Lage herausgebracht und es entstehen dadurch im Gel

[25]) Die mit 0, ● und △ angegebenen Punkte entsprechen den Versuchsreihen I, II und III.

„innere Spannungen". Wird die deformierende Kraft wieder aufgehoben, dann können diese Spannungen sich teilweise wieder auswirken und die Deformation zum Teil rückgängig machen. Das ergibt den beobachteten „elastischen Anteil" der Deformation ε.

Ist die Dehnung klein genug, dann werden infolge der durch die Deformation bedingten kleinen Lagenveränderungen der Ketten noch keine neue Berührungsstellen (vgl. Teil B) zwischen denselben hinzugebildet und ist die Deformation vollkommen elastisch. Ist aber die Deformation größer, dann werden die Ketten in den amorphen Bereichen weiter aus ihren ursprünglichen Gleichgewichtslagen herausgebracht, die von den Ketten gebildeten netzartigen Strukturen werden unter Volumkontraktion und Auspressen von Quellflüssigkeit zusammengezogen, und es werden sich an manchen Stellen die Ketten so dicht nähern, daß neue Berührungsstellen hinzugebildet werden. Hierdurch wird die Deformation zum Teil gewissermaßen „fixiert" (bleibender Anteil der Dehnung β). Nach Aufheben der deformierenden Kräfte hinterbleibt dann eine dichtere Struktur, ein um einen gewissen Betrag entquollenes Gel. Es entspricht dies vollkommen unseren im vorigen Abschnitt entwickelten Ansichten, bei der wir die irreversible Entquellung des Gels, wie sie z. B. durch Trocknen bzw. durch Deformation erfolgt, auf die Bildung neuer Berührungsstellen zwischen den Teilchen zurückgeführt haben.

Nach dieser Vorstellung verläuft also der elastische Anteil der Dehnung ohne Volumenverminderung des Gels, während der bleibende Anteil der Dehnung mit einer Volumkontraktion einhergeht.

Da die Möglichkeit zur Bildung neuer Berührungsstellen mit der Dichte der Struktur zunehmen wird, liegt es auf der Hand, eine enge Beziehung zu vermuten zwischen dem elastischen Anteil der Deformation ε und der „Zellulosedichte" $D = 1/\varphi$ des Gels.

Da wir mit Bezug auf die Einzelheiten der Feinstruktur und die Eigenschaften derer Elemente (wie z. B. die Verformbarkeit der Cellobioseketten und die deren Gestaltsveränderung entgegen arbeitenden Widerstände) über keine genügenden Kenntnisse verfügen, ist es wohl noch zu sehr verfrüht, um zu versuchen, ein genaueres Bild und eine mehr detaillierte mechanische Theorie dieser Erscheinungen zu entwerfen. Durch folgende Überlegungen ist es aber vielleicht möglich, einen ersten Schritt in dieser Richtung zu wagen.

Aus den mitgeteilten Beobachtungen ergibt sich, daß $\varepsilon = 1$, wenn $D/D_0 - 1 = 0$ und daß $\varepsilon = 0$, wenn die relative Dichtezunahme sehr groß ist. Es liegt daher auf der Hand den Ansatz:

$$-\log \varepsilon = c\left(\frac{D}{D_0} - 1\right) \qquad (15)$$

zu versuchen, in der c eine Proportionalitätskonstante ist. Diese Formel ergibt für $\varepsilon = 0$ für das zweite Glied den Wert ∞. Die spezifische Dichtezunahme des gedehnten Fadens $D/D_0 - 1$ wächst nun nach der Tabelle V von 0 bis zu 1,24, und wenn c eine genügend große Zahl darstellt, wächst also das zweite Glied tatsächlich von Null bis zu sehr großen Werten.

Ist die Beziehung richtig, so muß $-\log \varepsilon$ graphisch gegen die spezifische Dichtezunahme aufgetragen eine gerade Linie ergeben. Wie in der Fig. 17 ersichtlich, ist diese Bedingung für die Versuchsreihen I und II annähernd erfüllt, falls man von den letzten, bei Dehnungen oberhalb etwa 1,8 gefundenen Werten, bei der die Kurven scharf und fast horizontal abbiegen, absieht. In der Tabelle VI sind die der Fig. 17 zugrunde gelegten Zahlenwerte zusammengestellt.

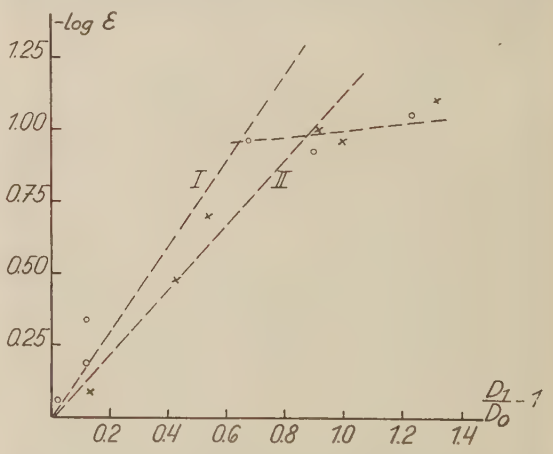


Fig. 17. Negativer Logarithmus von ε (siehe Fig. 16) gegen die spezifische Dichtezunahme des Gels bei der Dehnung.

Tabelle VI.
Beziehung zwischen elastischer Dehnung und Zunahme der spez. Zellulose-Dichte.

Versuchsreihe I.			Versuchsreihe II.		
ε	$-\log \varepsilon$	$D/D_0 - 1$	ε	$-\log \varepsilon$	$D/D_0 - 1$
0,87	0,06	0,02	0,82	0,09	0,13
0,65	0,19	0,13	0,33	0,48	0,43
0,46	0,34	0,14	0,20	0,70	0,54
0,26	0,59	0,37	0,10	1,0	0,92
0,11	0,96	0,68	0,11	0,96	1,00
0,12	0,92	0,90	0,08	1,10	1,32
0,09	1,05	1,24			

Bedenkt man, daß der elastische Dehnungsanteil ε in Wirklichkeit natürlich nie den Wert 0 erreichen wird, aber einem, durch einen anderen Mechanismus bedingten, kleinen Endwert zustrebt (für dessen Bestimmung die Genauigkeit der Beobachtungen aber nicht ausreicht), dann ist es klar, daß die ε-Werte dafür eine Korrektion erleiden sollten, welche besonders bei den untersten Werten den größten Einfluß hätte und durch die die $-\log \varepsilon$-Werte hier bedeutend größer würden. Weiter unten wird außerdem noch gezeigt werden, daß bei den höheren Dehnungsgraden ein anderer Mechanismus der Volumkontraktion ins Spiel kommt, der die Abweichung bei den letzten Punkten gleichfalls verständlich macht.

Die Bedeutung der logarithmischen Beziehung wäre noch wie folgt näher zu erfassen: Es sei die maximale Anzahl der bildbaren, neuen Berührungsstellen im Faden N und die bei einer Dehnung v gebildete Anzahl n. Es liegen dann die Ansätze

$$\beta \infty n/N \text{ und } \varepsilon \infty 1 - n/N$$

auf der Hand. Aus (15) ergibt sich durch Differenziation:

$$\frac{d\varepsilon}{ds} = -c\varepsilon,$$

in der $s = (D/D_0 - 1)$ und also:

$$\frac{d(1-\varepsilon)}{ds} = \frac{d\beta}{ds} = c\varepsilon,$$

und da $\varepsilon \infty (1 - n/N)$, besagt dann diese Formel, daß die Zunahme des nichtelastischen Anteils der Dehnung mit der relativen Dichtezunahme des Gels jeweils proportional der Fraktion der noch nicht gebildeten möglichen Berührungsstellen sei, eine an sich durchaus verständlich erscheinende Beziehung.

Wir sind uns aber voll bewußt, daß wir hiermit nicht mehr als einen ersten tastenden Versuch zum Verständnis der elastischen Eigenschaften unserer Objekte gegeben haben. Nach wie vor bleibt aber die Überzeugung, daß eine enge Beziehung besteht zwischen der Volumkontraktion durch Deformation und den elastischen Eigenschaften[26]).

[26]) Vollständigkeitshalber sei erwähnt, daß die Zahlen aus der Versuchsreihe III weniger gut mit Formel (15) übereinstimmen, diejenige der Versuchsreihe IV dagegen wieder gut. Wir wollen hier auch noch bemerken, daß wir bei den Versuchen — obgleich gleichmäßig gearbeitet wurde — keine besondere Rücksicht genommen haben auf die Zeit, während welcher die Dehnung stattfand. Dennoch spielt hier die Zeit sicher eine gewisse Rolle. Siehe auch die diesbezüglichen Bemerkungen und Versuche im experimentellen Teil.

Wir wollen uns nun den beobachteten Dimensionsänderungen unserer Gelfäden zuwenden. Wenn die vorher entwickelte Vorstellung zutrifft, daß bei genügender Dehnung der Fäden durch die Bildung neuer Berührungsstellen innere Spannungen teilweise fixiert werden, dann ist zu erwarten, daß bei nachherigem Aufquellenlassen eines derart deformierten Fadens die stattgefundene Deformation teilweise wieder rückgängig gemacht werden wird. Das Aufquellen ist die Folge einer Zunahme der „Hydrophilie" der Teilchen, es ist daher eine Möglichkeit vorhanden, daß sich Wassermoleküle in den Berührungsstellen einschieben und deren Bindung lockern. Es werden daher dann ohne Zweifel manche der neu gebildeten Berührungsstellen wieder gelöst werden und eine Anzahl Ketten aus ihren bei der Deformation erzwungenen Lagen in statistisch wahrscheinlichere Lagen zurückkehren. Ein solches Zurückgehen der Deformation beim ersten Aufquellen nach der Deformation wird nun tatsächlich beobachtet und ist schon von Bungenberg de Jong[27]) für die gleichen Objekte beschrieben worden. Wir wollen sie hier näher betrachten.

Bei unseren Versuchen haben wir die in verschiedenem Maße gedehnten Fäden quellen und entquellen lassen, um Messungen über deren Quellungsanisotropie anstellen zu können. In einer Versuchsreihe (I) wurden beispielsweise folgende Zustände durchlaufen[28]):

Zustand 1. Frisch dargestellter Xanthogenatfaden im Gleichgewicht mit einer 2 n Ammonsulfatlösung.

Zustand 2. Der Faden auf dem Schopper-Apparat zu einer bestimmten Länge gedehnt.

Zustand 3. Der Faden nach Aufheben der dehnenden Kraft wieder im Gleichgewicht mit der 2 n Ammonsulfatlösung.

Zustand 4. Der Faden im Gleichgewicht mit einer 0,5 n Natriumsulfatlösung (erste Quellung).

Zustand 5. Der Faden im Gleichgewicht mit einer 2 n Ammonsulfatlösung (erste Entquellung).

Zustand 6. Der Faden zum zweiten Male im Gleichgewicht mit einer 0,5 n Natriumsulfatlösung (zweite Quellung).

[27]) Bungenberg de Jong, loc. cit.

[28]) Für nähere Einzelheiten siehe den experimentellen Teil. Hier werden die gleichen Zustandsindizes gebraucht werden wie dort.

Zustand 7. Der Faden in verdünnter Schwefelsäure (Zersetzung des Xanthogenats; Bildung eines Hydratzellulosefadens; zweite Entquellung).
Zustand 8. Der Faden im lufttrocknen Zustande.

In der Tabelle VII sind beispielsweise die gemessenen Dimensionen im Zustand 1 bis 7 eines ungedehnten und eines im Zustand 3 um $v = 1{,}52$ bleibend gedehnten Fadens zusammengestellt (l = Länge, d = Durchmesser in mm).

Tabelle VII. Fadenlänge und Durchmesser in verschiedenen Quellungszuständen.

Zustand:	1	2	3	4	5	6	7
Medium:	2 n $AmSO_4$	2 n $AmSO_4$	2 n $AmSO_4$	0,5n Na_2SO_4	2 n $AmSO_4$	0,5n Na_2SO_4	verd. H_2SO_4
$v = 0$							
l	154	—	154	166	152	162	122
d	1,42	—	1,42	1,53	1,36	1,51	1,09
$v = 1{,}52$							
l	155	264	236	200	193	198	176
d	1,42	—	0,985	1,34	1,19	1,33	0,887

Bei dem ungedehnten Faden findet erwartungsgemäß in jeder Flüssigkeit isotropes Quellen und Entquellen statt. Bei den gedehnten Fäden beobachtet man aber bei dem ersten Quellen im Zustand 4 eine irreversibele Kontraktion in der Deformationsrichtung (also in der Länge) und eine anomal starke Ausdehnung des Durchmessers. Die nachfolgenden Quellungen bzw. Entquellungen sind dann weiter reversibel, wie auch schon von Bungenberg de Jong dargetan worden ist. Für die eigentümliche irreversible Formänderung bei der ersten Quellung nach der Deformation schlagen wir die Bezeichnung: *Aufquellungsretraktion*[29]) vor.

Die Kontraktion in der Dehnungsrichtung beim ersten Aufquellen ist übrigens eine bei Zellulosefäden allgemein bekannte Erscheinung, welche auch in der Technik eine wichtige Rolle spielt[30]). Die Quellungsanisotropie bei dieser ersten Aufquellung nach der Deformation hat einen negativen Wert. Sie fällt aus dem Rahmen unserer mathematischen Betrachtungen der I. Mitteilung heraus und ist daher zu deren Prüfung nicht geeignet. Wir haben denn auch sämtliche B/L-Bestimmungen auf die Dimensionsveränderungen bei den nachher erfolgenden Quellungen bzw. Entquellungen bezogen bzw. auf eine sofort auf den Zustand 3 folgende Entquellung durch Säurebehandlung. Bei einer solchen direkten Entquellung nach der Deformation wird, wie es auch unsere Theorie erwarten läßt, keinerlei Anomalie beobachtet. Es werden dabei keine Berührungsstellen gelöst, sondern im Gegenteil neue hinzugebildet. Die bei der Deformation „fixierten" inneren Spannungen machen sich bei weiterem Entquellen in keiner Weise mehr besonders bemerkbar.

Interessant ist nun die Betrachtung der absoluten Volumveränderungen, welche die Fäden in den verschiedenen Zuständen erfahren.

Bei der Zusammenstellung der darauf bezüglichen Zahlen, müssen wir bedenken, daß die Volumenveränderungen, die bei Quellung bzw. Entquellung auftreten, am besten in absolutem Maß (d. h. als Volumendifferenz) dargestellt werden, da uns die Quellung bezogen auf die konstant bleibende Masse der Zellulosesubstanz[31]) interessiert und nicht mit Bezug auf deren Volumen. Beim Vergleich der Volumina der Fäden in Zuständen gleichen Quellungsmediums, wie z. B. in den Zuständen 1, 3 und 5, bei der uns die räumliche Substanzverteilung interessiert, können die Differenzen dagegen entweder in absolutem

[29]) Ähnliche Kontraktionen gedehnter Gele wurden schon vor mehr als 50 Jahren von v. Ebner (Untersuchungen über die Ursachen der Anisotropie organisierter Substanzen, Leipzig 1882) beschrieben. Bisweilen werden sie auch durch Temperaturerhöhung ausgelöst (siehe z. B. Engelmann, Über den Ursprung der Muskelkraft, Leipzig 1893). Houwink hat diese Erscheinung in seiner Dissertation, S. 133ff. (Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur und Kunstharzen, Leipzig 1934), diskutiert und „Thermorückfederung" genannt. Herr Prof. van Iterson, Delft, hat uns darauf aufmerksam gemacht, daß für diese erst durch bestimmte äußere Einflüsse ausgelösten Verkürzungen eine spezielle Bezeichnung als Abgrenzung gegen die mit der Zeit spontan verlaufenden Vorgänge der „elastischen Nachwirkung" und der „Relaxation" zweckdienlich sein dürfte. Es sei darum die Bezeichnung „Retraktion" vorgeschlagen.

[30]) Man beobachtet sie z. B. deutlich, wenn in trocknem Zustande gedehnte bzw. unter Spannung getrocknete Kunstseidefäden in Wasser gequollen werden. Die als „Glanzschüsse" und „Schrumpfbanken" bezeichneten Fehler in Kunstseidengeweben hängen mit ihr zusammen. Eine Erklärung dieser Erscheinung ist unseres Wissens für Zellulose bisher noch nicht gegeben worden.

[31]) Das lufttrockene Gewicht des schwefelfreien Fadens beträgt hier 35 mg.

oder in relativem Maß ausgedrückt werden. Zum Unterschied haben wir letzteres vorgezogen.

In der Tabelle VIII sind die erstgenannten, in der Tabelle IX die zuletztgenannten Volumveränderungen für Versuchsserie I zusammengestellt[32]). In der ersten Vertikalspalte dieser Tabellen ist jeweils, als Maß der Dehnung, die durch l_3/l_1 gemessene, bleibende Deformation (v_3) im Zustand 3 verzeichnet.

Tabelle VIII. Absolute Volumenveränderung bei der Quellung ($\varphi_1 = 241$ cmm) und Entquellung in cmm.

$v_3 = \frac{l_3}{l_1}$	Quellung $\varphi_4 - \varphi_3$	Entquellung $\varphi_4 - \varphi_5$	Quellung $\varphi_6 - \varphi_5$	Entquellung $\varphi_6 - \varphi_7$
1	60	75	58	174
1,04	65	72	55	174
1,17	80	67	52	170
1,31	88	63	46	167
1,52	103	70	62	166
1,76	102	69	66	153
1,78	111	75	53	147
1,99	107	82	61	133

Tabelle IX. Relative Volumenveränderung in den Zuständen gleichen Quellungsgrades.

$v_3 = \frac{l_3}{l_1}$	Bei Dehn. $\frac{\varphi_3}{\varphi_1}$	Bei Retraktion $\frac{\varphi_5}{\varphi_3}$	Bei Retraktion $\frac{\varphi_5}{0{,}94 \cdot \varphi_3}$	Total $\frac{\varphi_5}{0{,}94 \cdot \varphi_1}$
1	1	0,94	1	1
1,04	0,980	0,96	1,02	1
1,17	0,885	1,06	1,13	1
1,31	0,875	1,11	1,18	1,03
1,52	0,730	1,19	1,27	0,93
1,76	0,595	1,24	1,32	0,79
1,78	0,525	1,35	1,44	0,75
1,99	0,445	1,23	1,31	0,59

Betrachten wir zuerst die zweite Spalte der Tabelle IX, dann sehen wir, wie das Volum φ_3 des gedehnten Fadens bis auf weniger als die Hälfte des ursprünglichen Volums herabsinkt.

Aus der Tabelle VIII geht dann weiter hervor, daß bei der ersten Aufquellung (3→4), bei der die Aufquellungsretraktion sich abspielt, die Volumenzunahme mit dem Dehnungsgrad zunächst stark anwächst und dann konstant wird. Bei der dann folgenden Entquellung (4→5) und Aufquellung (5→6) (Spalte drei und vier), ist die Volumenveränderung unabhängig vom Dehnungsgrad. Das gleiche trifft zu bei der mit einer sehr starken Schrumpfung einhergehenden Entquellung durch Säurebehandlung von 6 auf 7 (letzte Spalte) bis auf die höchsten Dehnungen, bei denen die Schrumpfung etwas sinkt[33]).

Die bei der ersten Aufquellung 3→4 beobachtete, mit der Dehnung zunächst stark ansteigende Volumenzunahme, die bis auf das doppelte des sonst für den gleichen Wechsel des Mediums normalen Betrages zunimmt (vgl. Übergang 5→6), hängt zusammen mit dem Aufheben einer Anzahl der bei der Deformation unter Volumkontraktion neugebildeten und fixierten Berührungsstellen. Dadurch wird diese Volumkontraktion, wie es die Theorie erfordert, teilweise wieder rückgängig gemacht. Diese Anzahl erreicht aber oberhalb $v = 1{,}5$ ein Maximum.

Zur Beurteilung der bei der Aufquellungsretraktion tatsächlich stattgefundenen Volumveränderung müssen wir nun φ_5/φ_3 (Spalte 3, Tabelle IX) betrachten, da die Fäden sich in dem Zustand 5 wieder im gleichen Medium und somit in vergleichbarem Quellungszustand befinden wie vor der Quellung im Zustand 3. Noch besser dazu geeignet sind die Zahlen in der Spalte vier der Tabelle IX, welche für die kleine Schrumpfung, die auch der ungedehnte Faden von Zustand 3 auf Zustand 5 erfährt, korrigiert worden sind ($\varphi_5/\varphi_3 : 0{,}94$). Wir sehen daraus, daß bei der Retraktion tatsächlich eine bleibende Volumvergrößerung mit Bezug auf den ursprünglichen Quellungszustand erfolgt ist, die aber in Übereinstimmung mit dem vorangehenden bei der Dehnung 1,6 bis 1,7 ein Maximum erreicht. Es ist daraus zu schließen, daß bei noch höheren Dehnungsgraden die Anzahl bei der Dehnung hinzugebildeter neuer Berührungsstellen nicht mehr wächst. Es ist dies in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß bei dem gleichen Dehnungswert von 1,6 bis 1,7 auch der nichtelastische Anteil der Dehnung β (siehe Tabelle V und Fig. 16) gleichfalls sein Maximum erreicht.

Dennoch findet bei weiterer Dehnung immer noch eine weitere sehr erhebliche Volumenabnahme statt. Das geht hervor aus Spalte 5 der Tabelle IX, in der der Wert für $\varphi_5/\varphi_1 : 0{,}94$ angegeben ist, das heißt das (ebenfalls korrigierte) Verhältnis des Fadenvolums in 2 n Ammonsulfatlösung nach der Dehnung und abgespielter Aufquellungsretraktion, zu dem Volum des ursprünglichen ungedehnten Fadens im gleichen Medium. Wir sehen aus dieser Spalte, daß bei den

[32]) Die Versuchsserie II ergibt ganz übereinstimmende Resultate.

[33]) Diese Erscheinung ist hier für uns zunächst unwesentlich und hängt zusammen mit der hier erreichten derart hohen Zellulosekonzentration im Gel, daß dieselbe unter den vorliegenden Bedingungen der Entquellung nicht mehr weiter erhöht werden kann.

niedrigeren Dehnungsgraden die bei der Deformation erfolgte Kontraktion des Volumens bei der Retraktion vollständig regeneriert worden ist, während bei höheren Dehnungsgraden eine zweite Volumenkontraktion in Erscheinung tritt, die bei der Retraktion nicht regeneriert wird und welche bei den höchsten Dehnungen erst recht bedeutend wird.

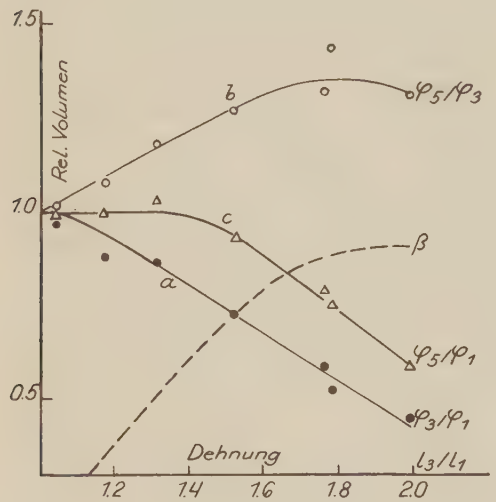


Fig. 18. Die Volumenveränderungen als Funktion des Dehnungsgrades; a) bei der Dehnung; b) nach Aufquellungsretraktion; c) nach Aufquellungsretraktion und Entquellung.

In der Fig. 18 sind φ_3/φ_1 und die korrigierten Werte von φ_5/φ_3 bzw. φ_5/φ_1 in den Kurven *a*, *b* und *c* graphisch dargestellt worden. Der Verlauf von β nach Tabelle V ist durch eine gestrichelte Linie mit eingezeichnet. Es ist hier besonders klar zu sehen, daß die gesamte bei der Dehnung erfolgende Volumkontraktion zunächst (und zwar solange β noch steigt), hauptsächlich aus einen bei der ersten Quellung reversiblen Anteil besteht und zuletzt nur noch aus einem irreversiblen Anteil, welcher erst oberhalb $v = 1{,}5$ eine Rolle zu spielen anfängt.

Dieses Material läßt sich nun folgendermaßen gut deuten:

Bei der Dehnung unserer Fäden verlaufen zwei Vorgänge nebeneinander: erstens eine Lagenveränderung der Teilchen, welche mit der Ausbildung innerer Spannungen einhergeht, und zweitens eine Lagenveränderung der Teilchen, welche ohne die Ausbildung innerer Spannungen erfolgt.

Der erste Vorgang spielt sich zuerst ab, der zweite greift allmählich bei höheren Dehnungsgraden mit ein und geht zuletzt zu Ende. Beide Vorgänge erfolgen unter Volumkontraktion. Bei der ersten kann diese bei der Aufquellungsretraktion größtenteils wieder rückgängig gemacht werden, bei der zweiten nicht.

Im Lichte des vorangehenden ist es klar, daß der Mechanismus des ersten Vorganges gesucht werden muß in den von miteinander verflochtenen Ketten gebildeten „amorphen" Bereichen, mittels der die „ausgefransten" Mizelle des ursprünglichen Gels miteinander zusammenhängen und die daher begreiflicherweise zuerst von der Deformation betroffen werden. Die einzelnen Ketten werden aus ihrer statistisch wahrscheinlichsten Lage herausgebracht und in mit der Dehnung zunehmendem Maße, durch Bildung neuer Berührungsstellen, in ihren neuen Lagen unter Volumkontraktion fixiert. Es sind somit die amorphen Bereiche, welche die Träger der elastischen Eigenschaften des Fadens sind, und der Mechanismus dieser Elastizität ist dem ganz ähnlich, welchen man heute der Elastizität der hochelastischen Substanzen, wie die des Kautschuks, zugrunde legt.

Der Unterschied bei der Zellulose ist jedoch, daß die Polyzellobioseketten viel starrer und weniger zur Bildung von „Spiralen" oder „Knäueln" geeignet sind bzw. zu viel geringeren statistischen Längenveränderungen fähig sind als die Polydienketten und außerdem, daß, wenn sie sie sich beim Strecken stellenweise begegnen und dabei neue gittermäßige Berührungsstellen miteinander bilden, die dabei auftretenden Bindungskräfte so groß sind, daß diese Bindungen bleibend fixiert werden, im Gegensatz zum Falle des Kautschuks innerhalb des normalen Temperaturgebietes, wo beim Aufheben der deformierenden Kräfte diese Bindungen wieder aufspringen. Durch Erhöhen des Quellungsgrades ist es allerdings dann auch bei der Zellulose möglich, diese Bindungen wenigstens teilweise wieder zu sprengen und ein Zurückfedern der Struktur zu bewirken[34]).

Der Mechanismus des zweiten, bei der Dehnung in zweiter Linie eingreifenden Vorgangs ist das Zuziehen der Maschen der mizellaren Netzstruktur unter Drehen und allmähliches Orientieren der kristallinen Mizellbereiche in der Fadenachse.

[34]) Beim Fertigstellen des Manuskriptes kam uns die wichtige Abhandlung von Sauter, Z. physik. Chem. Abt. B. 35, 83 (1937) zur Kenntnis. Hier wird auf Grund verbesserter Röntgenanalysen für natürliche Zellulosefaser eine Feinstruktur erwiesen, welche das Vorkommen „ausgefranster" Mizelle in der Hydratzellulose äußerst wahrscheinlich macht. In dieser Arbeit sehen wir eine starke Stütze für die hier von uns entwickelten Gedanken.

Dieser Vorgang geht gleichfalls mit einer erheblichen, jedoch nun nicht mehr durch die Aufquellungsretraktion teilweise reversibel zu machenden Volumkontraktion einher und kommt nach den mitgeteilten Beobachtungen erst merklich ins Spiel, nachdem die die Mizelle untereinander verbindenden, amorphen Bereiche in hinreichendem Maße „gespannt" worden sind[35]).

Man kann im ursprünglichen ungedehnten Gel gewissermaßen zwei Arten von Netzstrukturen annehmen, eine Netzstruktur mit verhältnismäßig groben Maschen, welche durch Anhäufung der ursprünglich in der Lösung als kinetisch unabhängigen Teilchen vorhanden gewesenen Mizellen entstanden ist, und eine ultrafeine Netzstruktur in den Bereichen, welche die „Knotenpunkte" dieses Netzes bilden, und die von den miteinander ebenfalls netzartig verknüpften, aus den Mizellen herausragenden losen Ketten gebildet wird.

Bei der Dehnung tritt zuerst eine Verdichtung der letztgenannten „amorphen" Bereiche ein[36]). Es ist klar, daß zu dieser Verdichtung eine stetig zunehmende Kraft benötigt wird. Sobald sie eine gewisse Höhe erreicht hat, hört die weitere Verdichtung der amorphen Bereiche auf und setzt das Zusammenziehen der gröberen intermizellaren Maschen, welches dann weniger Widerstand bietet, ein. Die mit dem ersten Vorgang einhergehende Herabsetzung des elastischen Dehnungsanteils ε hört damit zugleich auf (vgl. das jähe horizontale Abbiegen der Kurven in Fig. 17 bei dem entsprechenden Dehnungsgrad).

Wenn die gröberen intermizellaren Räume ihrerseits möglichst weitgehend geschlossen sind, kann eventuell noch zuletzt eine weitere Verdichtung der amorphen Bereiche erfolgen unter weiterer Herabsetzung von ε. Durch weitgehendste Dehnung von gequollenen isotropen Zellulosefäden haben wir tatsächlich Fäden erhalten mit einer nur noch vollständig elastisch reversiblen Dehnbarkeit in der Größe von etwa 2 Proz. der gedehnten Länge, während die elastische Dehnung der höchstverstreckten Fäden aus den Tabellen V und VI immer noch 4—5 Proz. dieser Länge beträgt. Später hoffen wir Näheres darüber mitzuteilen[37]).

In der Fig. 8 dieser Arbeit wurde schon die Abnahme des relativen Volums φ_3/φ_1 für die Versuchsserien I und II als Funktion der Dehnung $v_3 = l_3/l_1$ dargestellt und verglichen mit der theoretischen Volumabnahme nach dem Bilde des „kubischen Raumnetzes". Nachdem wir jetzt gesehen haben, daß φ_5/φ_1 wohl einen besseren Maßstab für die Volumkontraktion als Folge des Zuziehens der mizellaren Netzstruktur darstellt, ist es auch noch von Interesse, den Verlauf von φ_5/φ_1 als Funktion von $v_5 = l_5/l_1$ mit dem theoretischen Verlauf nach der Formel (12) zu vergleichen. Wir wollen nun dabei auch Rücksicht nehmen auf den Endwert des Volumens, welches nach der Theorie bei $v = \sqrt{3}$ ($v = 1{,}728$) gleich Null wird, in Wirklichkeit aber einen endlichen Wert hat, gleich dem Eigenvolum der Mizelle. Nehmen wir für diesen Endwert E von φ_5/φ_1 den Wert φ_5/φ_1 an, welcher bei dem höchsten Dehnungsgrad gemessen wurde, dann ist der theoretische Wert von φ_5/φ_1 gleich:

$$^1/_2\,(3v - v^3)\,(1 - E) + E.$$

In der Fig. 19 ist dieser theoretische Wert durch eine gestrichelte Kurve, der experimentell gefundene Wert durch eine ausgezogene Kurve dargestellt[38]).

In der Tabelle X geben wir schließlich noch eine Übersicht über die Veränderungen der linearen Abmessungen der Fäden aus Versuchs-

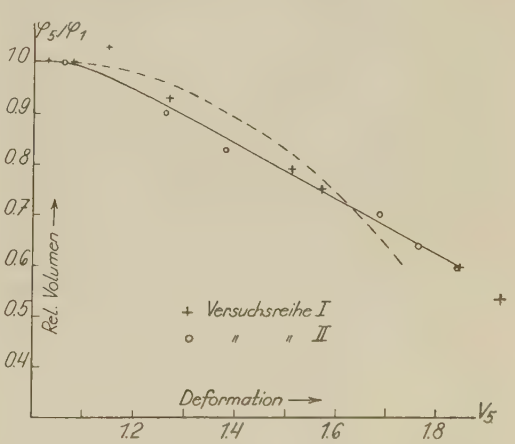


Fig. 19. Volumenabnahme bei der Dehnung bezogen auf Zustand 5. Theoretische Kurve gestrichelt; experimentelle Kurve ausgezogen.

[35]) Die beiden hier einfachheitshalber als zeitlich voneinander getrennt betrachteten Vorgänge können natürlich in Wirklichkeit mehr allmählich ineinander übergehen.

[36]) Vgl. unsere Betrachtung über die Abweichung des experimentellen Verlaufes der Quellungsanisotropie vom theoretischen auf S. 316 dieser Arbeit.

[37]) Diese Fäden wurden erhalten, indem lange Fäden wiederholt langsam bis zum Bruch gedehnt werden (die Bruchstücke werden dabei aufs Neue gedehnt).

[38]) Die beobachteten Werte + bzw. 0 sind den Versuchsreihen I bzw. II entnommen. Da jedoch von vornherein der theoretischen und der experimentellen Kurve zwei Punkte gemeinsam sind, ist der Übereinstimmung zwischen beiden allerdings nur eine beschränkte Bedeutung beizumessen.

reihe I für die Zustände gleichen Quellungsgrades 1, 3 und 5.

Tabelle X. Relative Längen und Durchmesser in den Zuständen gleichen Quellungsgrades.

Bei Dehnung		Bei Retraktion		Total	
$\frac{l_3}{l_1}$	$\frac{d_1}{d_3}$	$\frac{l_3}{l_5}$	$\frac{d_5}{d_3}$	$\frac{l_5}{l_1}$	$\frac{d_1}{d_5}$
1,04	1,01	1,03	0,97	1,01	1,03
1,17	1,16	1,09	1,07	1,08	1,08
1,31	1,25	1,16	1,14	1,15	1,10
1,52	1,45	1,22	1,20	1,27	1,21
1,76	1,76	1,23	1,21	1,51	1,45
1,78	1,83	1,16	1,25	1,57	1,46
1,99	2,14	1,16	1,22	1,82	1,75

Während bei Veränderung des Quellungsgrades die Längs- und Querdilatation der Fäden gleiches Vorzeichen aufweisen und ihr Verhältnis als Funktion der Dehnung abnimmt wegen der zunehmenden Quellungsisotropie, sind nach der Tabelle X bei der Dehnung sowie bei der Retraktion, die relativen Längenveränderungen und die reziproken relativen Durchmesserveränderungen bei allen Dehnungsgraden einander ungefähr gleich. Die Aufquellungsretraktion verläuft also (wenn man vom Vorzeichen der Vektoren absieht) quasi-isotrop.

In der Fig. 20 wollen wir noch in äußerst schematischer Weise eine bildmäßige Vorstellung von den Vorgängen bei der Dehnung unserer Objekte geben. Es seien die zentralen kristallinen Bereiche der Mizellen durch Stäbchen, die in den Knotenpunkten der Netzstruktur angenommenen, den Zusammenhang der Mizelle bewirkenden amorphen Bereiche durch Kugeln dargestellt. Weiter betrachten wir eine einzelne „Zelle" des Raumnetzes, die einfachheitshalber zweidimensional gezeichnet ist. Es ist (*a*) das Schema der ursprünglichen isotropen Struktur. Nach mäßiger Dehnung (*b*) verformen sich zuerst nur die amorphen Bereiche. Nach der Aufquellungsretraktion (*c*) ist die Verformung der amorphen Bereiche zum Teil wieder rückgängig gemacht worden. Nach starker Dehnung (*d*) sind die amorphen Bereiche maximal verformt, zugleich hat aber das Zuziehen der mizellaren Netzstruktur eingesetzt.

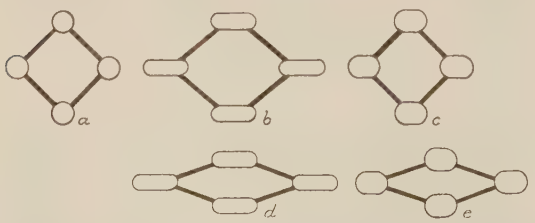


Fig. 20. Schema des Deformationsmechanismus gequollener Zellulose. a) Zelle des Raumnetzes im ursprünglichem Zustand, kristalline Mizellbereiche durch Stäbchen, amorphe Bereiche durch Kugeln dargestellt; b) nach mäßiger Dehnung; c) desgl. nach Aufquellungsretraktion; d) nach starker Dehnung; e) desgl. nach Aufquellungsretraktion.

Nach erfolgter Aufquellungsretraktion (*e*) ist die Verformung der amorphen Bereiche im gleichen Maße wie bei (*c*) zurückgegangen, die Dehnung der mizellaren Netzstruktur ist dabei aber irreversibel.

Diese schematische Vorstellung der Dehnungsvorgänge ist natürlich nicht wörtlich zu nehmen. Wie schon in Fußnote 35 bemerkt wurde, sind die beiden Vorgänge der Verdichtung der amorphen Bereiche und des mizellaren Netzes wohl nicht ganz scharf zu trennen. Es wäre weiter durchaus möglich, daß bei der Aufquellungsretraktion auch die „Stäbchen" noch mehr oder weniger in vorher eingenommene Lagen zurückdrehen. Darüber läßt sich aber vorläufig nichts sicheres entscheiden.

D. Näheres über die Ergebnisse der Messungen der Quellungsanisotropie.

Wie schon auf S. 310 bemerkt wurde, ist die erste Aufquellung nach der Dehnung (Zustand 3→4) für die Messung von Q unbrauchbar. In der Fig. 7 sind die verschieden bezeichneten Meßpunkte den folgenden Beobachtungen entnommen:

⊗ Versuchsreihe I Entquellung Zustand 4→5.
× Versuchsreihe I Entquellung Zustand 6→7.
△ Versuchsreihe II Entquellung Zustand 4→5.
□ Versuchsreihe II Entquellung Zustand 5→7.
+ Versuchsreihe II Trocknung Zustand 7→8.
—○— Versuchsreihe III Entquellung Zustand 3→7.

(Zum Zweck der Übersichtlichkeit wurden durch die sechs Meßreihen nur drei Kurven gezogen.) Für sämtliche Meßpunkte bis auf die letztgenannten (—○—), ist auf der Abszisse als Maß der Deformation $v_5 = l_5/l_1$ genommen, da dieser Wert, nach der von Zustand 3→4 erfolgten Retraktion, den tatsächlich übrig gebliebenen Dehnungsgrad darstellt, welcher nach den oben entwickelten Vorstellungen der Kontraktion der eigentlichen mizellaren Netzstruktur zugeordnet ist.

In der Versuchsreihe III wurde aber sofort vom Zustand 3 durch Säurebehandlung auf Zustand 7 übergegangen, ohne vorausgehendes Aufquellen der Fäden, und in diesem Falle wurde $v_3 = l_3/l_1$ als Maß der Dehnung genommen. Es interessiert uns nun die Frage, ob auch die im Anfang des Dehnungsvorgangs stattfindende Kontraktion der amorphen Bereiche noch zur

Quellungsanisotropie beiträgt. Um darüber etwas zu erfahren haben wir in der Fig. 21 die Meßpunkte für Q bei der Entquellung von 3→7 (—○—) aus der Versuchsreihe III und die Meßpunkte für Q des entsprechenden Übergangs von 5→7 aus der Versuchsreihe II (□), beides als Funktion von $v_3 = l_3/l_1$ dargestellt. Die beiden Kurven

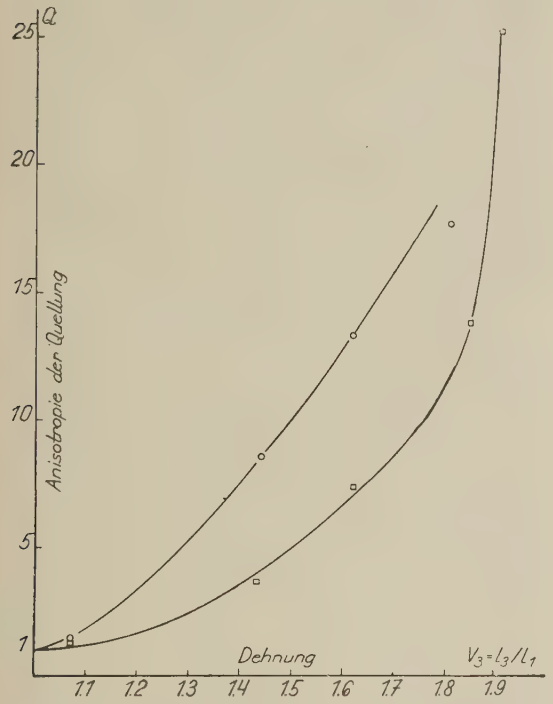


Fig. 21. Quellungsanisotropie als Funktion der Dehnung; 0 bei Entquellung durch Zersetzung der Xanthogenatgruppen sofort nach der Dehnung; □ desgl. nach Aufquellungsretraktion.

stellen somit die Quellungsanisotropie „übereinstimmender Zustände" zweier Xanthogenatfäden dar, deren einer sofort nach der Dehnung und deren anderer nach Durchlaufen einer Aufquellungsretraktion und Entspannung der amorphen Bereiche, zu Zellulose zersetzt wurde. Der größere Q-Wert der ersten (oberen) Kurve spricht dafür, daß auch die Streckung der amorphen Bereiche tatsächlich zur Quellungsanisotropie beiträgt. In der Fig. 7 fällt schließlich noch auf, daß die Kurve + für die Entquellung beim Trocknen der Zellulosefäden schon bei den untersten (am wenigsten mit Beobachtungsfehlern behafteten) Meßpunkte[39]) beträchtlich höhere Q-Werte aufweist als die übrigen Meßreihen. Eine Erklärung dieser Erscheinung steht noch aus.

Bei den bisher besprochenen Versuchen wurden die Dehnungsversuche mit Zellulosexanthogenatfäden ausgeführt. Es wurde dabei stillschweigend angenommen, daß die Xanthogenatgele als „starkgequollene Hydratzellulosegele" betrachtet werden dürfen und die Gegenwart der Xanthogenatgruppen lediglich einen unterschiedlichen Quellungsgrad und kein wesensverschiedenes Verhalten zwischen den beiden hervorruft. Durch Versuche mit frisch dargestellten isotropen Zellulosehydratfäden, die im ursprünglichen Zustande einen Quellungsgrad von 550 Proz. aufwiesen (Versuchsreihe V), haben wir uns davon überzeugt, daß der Charakter der Erscheinungen tatsächlich gleich bleibt. Die Fäden wurden hier in sechs Zuständen gemessen.

Zustand 1 bis 3: entsprechend der auf S. 309 gegebenen Übersicht.
Zustand 4: der Faden in 96proz. Alkohol (Schrumpfung).
Zustand 5: der Faden in Wasser (Quellung).
Zustand 6: der Faden lufttrocken (Schrumpfung).
(Eine Aufquellungsretraktion wurde dabei also nicht durchlaufen.)

Der elastische Anteil der Dehnung ε erreicht hier, wie aus der Tabelle XI hervorgeht, etwas früher, und zwar bei einer Dehnung von etwa 1,45 und mit dem Wert 0,30 ein Minimum. Die der Fig. 17 analoge —log ε-Kurve biegt entsprechend bei diesem Wert ab. Hier endet also die Dehnung der amorphen Bereiche, und es setzt das Zuziehen der mizellaren Netzstruktur ein.

Tabelle XI.
Elastische Dehnung und Dichte gedehnter isotroper Zellulosefäden als Funktion der Dehnung.

l_2/l_1	l_3/l_1	ε	D/D_0
1,35	1,08	0,77	1,07
1,52	1,27	0,48	1,16
1,67	1,42	0,32	1,32
1,73	1,49	0,33	1,44
1,81	1,56	0,31	1,49
1,82	1,58	0,29	1,52

Die Quellungsanisotropie wurde für die Übergänge Zustand 4→5 (o) und Zustand 5→6 (×) berechnet und in der Fig. 22 als Funktion von l_3/l_1 aufgetragen. Zum Vergleich sind die Meßpunkte (□) des Überganges von Zustand 3→7 der Versuchsreihe III (Xanthogenatfäden), bei

[39]) Die bei den höheren Dehnungsgraden gefundenen Q-Werte sind wegen der dabei auftretenden sehr kleinen und schließlich innerhalb der Meßgenauigkeit fallenden Längsdilatationen der Fäden mit großen Fehlern behaftet, wie es auch aus den im experimentellen Teil gegebenen Tabellen hervorgeht.

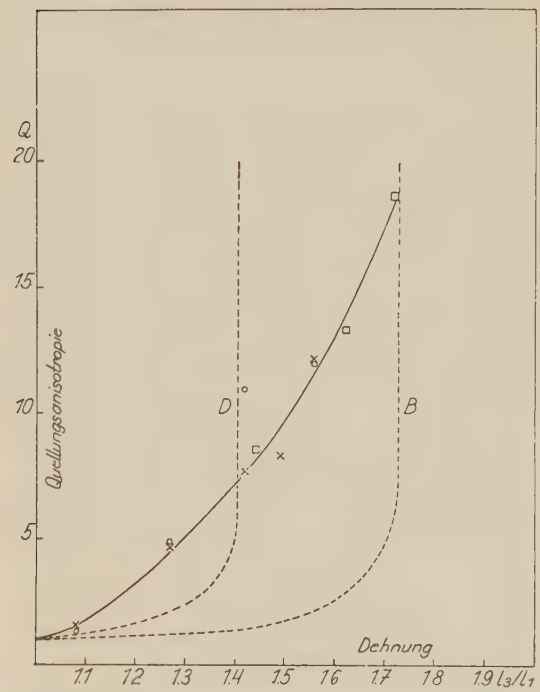


Fig. 22. Die Quellungsanisotropie Q als Funktion des Dehnungsgrades für Hydratzellulosefäden. Experimentelle Kurve ausgezogen; gestrichelte Kurven nach der Theorie des kubischen Raumnetzes.

dem ebenfalls keine Aufquellungsretraktion stattfand, mit aufgenommen. Die gestrichelten Linien B und D entsprechen den theoretischen Kurven B und D derFig. 7. Die Kurve □ der 1150 Proz. gequollenen Xanthogenatfäden kommt also mit der der 550 Proz. gequollenen Zellulosefäden gut überein.

Betrachtet man die in den Fig. 7 und 22 zusammengestellten Messungen der Quellungsanisotropie, dann ist noch folgendes zu bemerken.

1. Q steigt in allen Fällen im Anfang der Dehnung schneller an, als dem theoretischen Wert des „kubischen Netzes" entspricht. Es dürfte dies damit zusammenhängen, daß in Wirklichkeit nicht eine regelmäßige, sondern eine unregelmäßige Netzstruktur vorliegt. Nicht alle „Zellen" dieses Netzes werden der Deformation gleich leicht unterliegen, und statt, daß sich alle gleichmäßig zusammenziehen, werden zuerst die am leichtesten deformierbaren Zellen weitgehend gestreckt werden, während die anderen in der Reihenfolge ihrer „Bildsamkeit" folgen. Die ersteren liefern dann aber im Anfang einen verhältnismäßig viel zu großen Beitrag zur Quellungsanisotropie. Es ist klar, daß demzufolge die Q-Kurve anfangs steiler verlaufen wird als die theoretische Kurve, um aber schließlich beim gleichen v-Wert unendlich zu werden, wenn alle Teilchen gerichtet liegen. (Vgl. auch die im Abschnitt C entwickelte Theorie über zweierlei Netzstrukturen.)

2. Der Wert der Dehnung, bei dem Q unendlich wird, wechselt bei den gleichen Objekten etwas, je nach der Zustandsveränderung auf der die Messung bezogen wurde. Zwar nimmt die Genauigkeit, mit der Q ermittelt werden kann, mit dem Ansteigen von Q stark ab, aber es ist doch zu sehen, daß Q um so eher dem Maximumwert zustrebt, je nachdem die Objekte einen niedrigeren Quellungsgrad erreichen. Es wäre dies vielleicht ein Hinweis, daß bei starker Entquellung vorgedehnter Fäden (wie z. B. beim Trocknen) die Teilchenorientierung begünstigt wird.

3. Nach der in der I. Mitteilung entwickelten Theorie des kubischen Netzes sollte Q unendlich groß werden bei $v = 1{,}73$ (Kurve B). Es wurde dabei willkürlich angenommen, daß die Dehnung in der Richtung der Raumdiagonale des Kubus stattfindet. Denkt man sich aber die Dehnung senkrecht zu zwei einander gegenüberliegenden Kubuskanten, dann muß,wie leicht einzusehen ist, Q ansteigen nach der Filmformel (14) und schon bei $v = 1{,}415$ unendlich werden (Kurve D). Der Wert für eine ungleichmäßige Netzstruktur dürfte dann irgendwo zwischen 1,4 und 1,7 vorliegen. Bedenkt man noch, daß eine kugelförmig gedachte Zelle beim Ausstrecken den Wert $v_{max} = {}^1/_2\,\pi = 1{,}57$ ergeben würde, dann ist es wohl klar, daß v_{max} in Wirklichkeit irgendwo zwischen 1,5 und 1,7 zu erwarten ist. Bei den als Funktion von v_5 (nach erfolgter Aufquellungsretraktion) ermittelten Kurven, liegt v_{max} tatsächlich in der Nähe von 1,7. Nach Abschnitt C sind diese Kurven auch der Deformation der eigentlichen mizellaren Netzstruktur zugeordnet. Die als Funktion von v_3 ermittelten, die Dehnung der amorphen Bereiche einschließenden Kurven (Fig. 22 und Kurve —○— der Fig. 7) erreichen erst bei höheren, über 1,7 gelegenen v-Werten das Maximum. Die tatsächlich erreichte bleibende Dehnung liegt sogar über 2. Es wiese dies eventl. darauf hin, daß mit Bezug auf die amorphen Bereiche die bildmäßige Vorstellung des Zuziehens einer Netzstruktur nicht mehr zutrifft und hier auch ein aneinander Abgleiten der einzelnen Ketten anzunehmen wäre. Größere Maximaldehnungen wären übrigens auch zu erwarten, wenn die die Kanten des Raumnetzes bildenden Elemente aus biegsamen, nicht geradlinigen, z. B. etwa geschlängelt liegenden Stäbchen bestünden. Eine solche Beschaffenheit wäre für die

in den amorphen Bereichen angenommenen einzelnen Ketten auch durchaus denkbar.

E. Bemerkungen zur Theorie der Netzstruktur.

In diesem Abschnitt wollen wir einerseits die bisher entwickelten Vorstellungen noch etwas ergänzen, anderseits auf einige Lücken und schwerverständliche Tatsachen hinweisen, bei der die weitere Forschung anzusetzen hätte.

Neben anderen, weniger sicher begründeten Überlegungen ist es wohl insbesondere der Verlauf der Quellungsanisotropie bei der Dehnung, welche uns zu der Vorstellung einer Netzstruktur mit starren Stäbchen und festen Drehpunkten führt. Bei einer solchen Netzstruktur ist aber die in Wirklichkeit vorhandene Fähigkeit zu starken Veränderungen des Quellungsgrades nicht verständlich. Es ergibt sich also die eigentümliche Lage, daß ein Bild, welches von der Quellungsanisotropie vorzüglich Rechenschaft zu geben imstande ist, Schwierigkeiten gibt für die Erklärung der Quellung. Um dieser Schwierigkeit zu entgehen, haben wir die Knotenpunkte des Netzes in den amorphen Bereich verlegt. Diese Auffassung verlangt dann aber, daß die amorphen Bereiche starker Veränderungen im Quellungsgrad fähig sind (und auch eine nicht zu geringe Fraktion des Gesamtvolumens für sich beanspruchen).

Eine weitere Schwierigkeit ist, daß, wenn die amorphen Bereiche tatsächlich in erster Linie als die Träger der Quellung angesehen werden müssen, sie folglich auch beim Zustandekommen der Quellungsanisotropie eine große Rolle spielen müssen. Man müßte ihnen dann aber konsequenterweise auch wieder eine Netzstruktur zuschreiben und stieße somit wieder auf die gleiche Schwierigkeit. (Im Abschnitt C wurde schon von einer ultrafeinen Netzstruktur gesprochen.) Es wäre daher eine notwendige Ergänzung des ganzen Bildes, genaueres über den Feinbau der amorphen Bereiche auszusagen. Darin, daß wir uns jedoch darüber nicht im klaren sind, liegt noch eine Unvollkommenheit der ganzen Darstellung.

Das vorliegende Versuchsmaterial dürfte eine ziemlich sichere Begründung bilden für das Vorhandensein netzartiger Strukturen. Die entwickelte Theorie über die Rolle der amorphen Bereiche bei der Quellung und Dehnung aber ist wohl schon nurmehr als eine Arbeitshypothese zu werten, die wesentlich aus folgenden Gründen aufgestellt wurde:

1. Die Quellfähigkeit der netzartigen Struktur mit festen Drehpunkten müßte erklärt werden können.

2. Die bei der Aufquellungsretraktion beobachteten Erscheinungen finden durch sie eine befriedigende Interpretation. Es ist aber zu bedenken, daß die Veranlassung zur Aufstellung des Deformationsschemas der Fig. 20 im Grunde genommen nur die Tatsache war, daß der bei der Retraktion umkehrbare Anteil der Dehnungsvolumkontraktion und der nicht elastische Dehnungsanteil beide beim gleichen Dehnungsgrad ihren Maximalwert erreichen (Fig. 18). (Implizite steckt darin natürlich auch noch die Annahme, daß der Mechanismus der elastischen Deformation in den amorphen Bereichen seinen Sitz hat.) Mißt man dieser Tatsache keine Bedeutung bei, dann sind auch noch andere Interpretationen der Beobachtungsergebnisse möglich.

Um nun weitere ungenügend begründete Hypothesen zu vermeiden, glauben wir vorläufig davon Abstand nehmen zu müssen, eine genauere Theorie über die Beschaffenheit der amorphen Bereiche zu versuchen, und wollen wir uns begnügen mit folgenden Hinweisen zu diesem, als nicht abgeschlossen zu betrachtenden Thema.

1. Am Schluß des Abschnittes D wurde schon angedeutet, wie man sich hier eine Netzstruktur mit festen Drehpunkten denken könnte, welche dennoch einer größeren Dehnbarkeit fähig wäre als ein Netz starrer Stäbchen (geschlängelte bzw. spiralig gefaltete Netzkanten). Wenn es angängig ist, eine Streckung bzw. ein vermehrtes Einfalten dieser Kanten beim Quellen bzw. Entquellen anzunehmen, wäre auch die Bedingung der Quellungsfähigkeit dieses „ultrafibrillaren" Netzes erfüllt.

2. Eine weitere Möglichkeit wäre, daß die Verknüpfungen der Ketten in den amorphen Bereichen anderer Art sind als bei einem Netze, und zwar derart, daß sie zulassen, daß das Quellen und Entquellen verbunden ist mit einer veränderten „Spreitung" der büschelartig aus den kristallinen Bereichen austretenden Kettenbündel. [Regenschirmartiges Öffnen und Schließen der Bündel[40]).]

3. Die obengenannte Schwierigkeit, daß wir gezwungen wurden, die Quellung nach den amorphen Bereichen zu verlegen, während die Quellungsanisotropie auf ein netzartiges System starrer Stäbchen bezogen wurde, findet eine

[40]) Vgl. W. von Neuenstein und Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **39**, 90 (1926) und Fußnote 30 auf S. 145 der in Fußnote 22 zitierten neuen Arbeit O. Kratky's.

Milderung in der Überlegung, daß die aus den starren kristallinen Bereichen büschelartig austretenden Ketten immer noch über einen beträchtlichen Anteil ihrer Länge einen Orientierungsmittelwert aufweisen dürften, welche mit der Orientierung der Achse des kristallinen Bereiches, aus der sie hervorgehen, nahe übereinstimmt. Die Quellungsanisotropie der amorphen Bereiche würde dann somit mindestens für einen erheblichen Anteil ebenfalls noch von dem Orientierungsgrad der kristallinen Bereiche (dem starren Anteil der Struktur) mitbestimmt werden.

Schließlich sei noch hingewiesen auf die interessante Feststellung, daß im lufttrockenen Zustande das Volum der isotropen und dasjenige der im gequollenen Zustande stark vorgedehnten Fäden einander innerhalb einer Genauigkeit von etwa 3 Proz. gleich sind (siehe φ_8, Versuchsreihe II, im experimentellen Teil). Vergleicht man das spezifische Gewicht der trocknen Fäden (1,50) mit dem röntgenographisch ermittelten spezifischen Gewicht der Hydratzellulose (1,58), dann ist zu schließen, daß im trocknen isotropen sowie anisotropen Faden nur noch ca. 5 Proz. des Volums für intermizellare Räume zur Verfügung steht.

Es ist schwer zu verstehen, daß eine isotrope netzartige Struktur mit einem verhältnismäßig großen Anteil starrer Stäbchen, wie die in Fig. 14 dargestellte, nach dem Trocknen das gleiche Volum einnehmen könnte als eine ausgerichtete Struktur, wie sie die Fig. 15 darstellt[41]). Um dieser Tatsache gerecht zu werden, muß man entweder annehmen, daß die Menge amorpher Substanz den kristallinen Anteil mengenmäßig weit übertrifft, oder mit O. Kratky[41]) eine „Ordnung in kleinsten Bereichen" annehmen. In letzterem Falle ist es jedoch wieder schwer, diese Vorstellung mit dem Bilde einer Netzstruktur mit festen Drehpunkten in Einklang zu bringen. Auch diese Schwierigkeit bedarf noch einer Aufklärung[42]).

Es sei noch bemerkt, daß das in dieser Arbeit für die Hydratzellulosegele entworfene Strukturbild viel Ähnlichkeit hat mit demjenigen, welches von Herrmann, Gerngroß und Abitz auf Grund röntgenographischer Untersuchungen für Gelatine gegeben wurde (siehe Fußnote 5).

F. Die optische Anisotropie gedehnter isotroper Hydratzellulosefäden.

Die in dieser Arbeit als Ausgangsmaterial verwendeten stark gequollenen Xanthogenat- und Zellulosehydratfäden erweisen sich bei sachgemäßer Herstellung als völlig optisch isotrop. Werden die Fäden gedehnt, dann sieht man sie unter dem Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Nikols sofort aufleuchten. Diese Doppelbrechung wird sich bekanntlich aus wenigstens zwei Komponenten zusammensetzen:

1. Eine Wiener'sche Formdoppelbrechung („Stäbchendoppelbrechung") als Folge einer Richtung der länglichen „kristallinen" Mizellbereiche.
2. Die Eigendoppelbrechung dieser Teilchen.

Vielleicht ist auch noch mit einer Art Spannungsdoppelbrechung in den amorphen Bereichen als dritter Komponente zu rechnen[43]). Letztere müßte bei der Aufquellungsretraktion ganz oder zum Teil wieder verschwinden.

Für den Verlauf des Einflusses der Komponenten 1 und 2 mit der Dehnung, die beide eine Funktion des Richtungsgrades sind, müßte es auf Grundlage der Theorie des Raumnetzes möglich sein, eine theoretisch mathematische Form zu finden. Wir haben das bisher noch nicht versucht und werden uns begnügen mit der Mitteilung des Ergebnisses einiger quantitativer Untersuchungen. In der, der Versuchsreihe III analogen, Versuchsreihe IV (siehe den experimentellen Teil), bei der die Zustände 1, 2, 3, 4, 5 und 7 (vgl. Teil C) durchlaufen wurden, haben wir die Doppelbrechung als Funktion der Dehnung in den Zuständen 3, 5 und 7 mit Hilfe des Babinet'schen Kompensators messend verfolgt. Die (im experimentellen Teil zusammengefaßten) Messungen der spezifischen Doppelbrechung $n_a - n_b$[44]) wurden zuerst auf gleiche „Zellulosedichte" umgerechnet. Die Zellulosedichte des ungedehnten Fadens im Zustand 3 wurde gleich 1 angenommen und mit Hilfe der ebenfalls gemessenen Volumina φ_3, φ_5 und φ_7, die bei jedem Dehnungsgrad gefundenen $n_a - n_b$-Werte auf die Dichte 1 reduziert. Es wurde dabei angenommen, daß die Doppel-

[41]) Vgl. die interessanten Überlegungen O. Kratky's, Kolloid-Z. 68, 347 (1934).

[42]) Nachtrag: Die neuerdings von O. Kratky und H. Mark hervorgehobene Auffassung „durchgehender Ketten" zwischen den kristallinen Bereichen [Z. physik. Chem. Abt. B. 36, 129 (1937)] dürfte für regenerierte Zellulose wohl kaum in Betracht zu ziehen sein, da sonst auch ein häufiges Zusammenhängen kristalliner Bereiche in den Zelluloselösungen anzunehmen wäre, was wohl nicht angängig ist.

[43]) Es ist aber nicht klar, in wiefern auch die, als Folge der Dehnung sicher auch stattgefundene, Ausrichtung der nicht gittermäßig geordneten Hauptvalenzketten in den amorphen Bereichen ebenfalls zu einer Formdoppelbrechung führt, also wo die Grenze liegt zwischen einer reinen Spannungsdoppelbrechung und einer Formdoppelbrechung.

[44]) Beobachteter Gangunterschied dividiert durch den Durchmesser (die Dicke) des Fadens.

brechung sich bei jedem gegebenen Orientierungsgrad proportional der Zellulosekonzentration ändert, was bei diesen relativ verdünnten Systemen wohl als richtig angesehen werden darf. In der Tabelle XII sind die so erhaltenen Zahlen sowie die zugehörigen nach l_3/l_1 und l_5/l_1 gemessenen Dehnungsgrade zusammengestellt.

Tabelle XII. Reduzierte spezifische Doppelbrechung gedehnter isotroper Fäden vor und nach der Aufquellungsretraktion als Funktion der Dehnung.

Dehnung v_3	Dehnung v_5	Red. spez. Doppelbrechung $(n_a—n_b) \cdot 10^4$ Zustand 3	Zustand 5	Zustand 7	Diff. 3—5
1,0	1,0	0	0	0	0
1,08	1,04	7,2	3,2	4,2	4
1,33	1,15	24,8	7,9	11,7	16,9
1,61	1,30	37,8	15,8	19,8	22,0
1,82	1,51	48,6	31,8	33,8	16,8
1,92	1,64	51,8	38,2	39,9	13,6
2,03	1,78	54,0	44,9	43,1	9,1

In der letzten Spalte der Tabelle ist die Differenz der Doppelbrechung in den Zuständen 3 und 5, also vor und nach der Aufquellungsretraktion, angegeben. Nach der im Teil C entwickelten Theorie könnte man erwarten, daß diese Differenz mit v zuerst zunehmen würde bis zu etwa $v_3 = 1{,}5—1{,}6$, um darauf konstant zu werden. Tatsächlich steigt sie bis zu $v_3 = 1{,}55$ an, geht dann aber durch ein Maximum und nimmt bei höheren Dehnungen wieder ab. Eine Erklärung dieser Abnahme steht noch aus[45]).

Der Unterschied im optischen Verhalten zwischen Zustand 3 und 5 entspricht aber wenigstens qualitativ gut den im Teil C entwickelten Ansichten. Es fällt weiter folgendes auf. In der Fig. 23 ist $n_a—n_b$ für Zustand 3 als Funktion von v_3 (Kurve ●) und $n_a—n_b$ für Zustand 5 als Funktion von v_5 (Kurve ×) graphisch dargestellt. Beide Kurven fallen innerhalb der Meßgenauigkeit vollständig zusammen und zeigen im Anfang einen geradlinigen Verlauf. (Bei den höchsten Dehnungen nähern sie sich, wie zu erwarten ist, einen Maximum.)

Die Doppelbrechung erweist sich also hier als eindeutige Funktion der dem jeweiligen Zustande zugeordneten Dehnung. Die $n_a—n_b$-Werte der Zustände 5 und 7 können nicht ohne weiteres verglichen werden. Sie sind nämlich in verschiedenen Medien gemessen worden, während auch

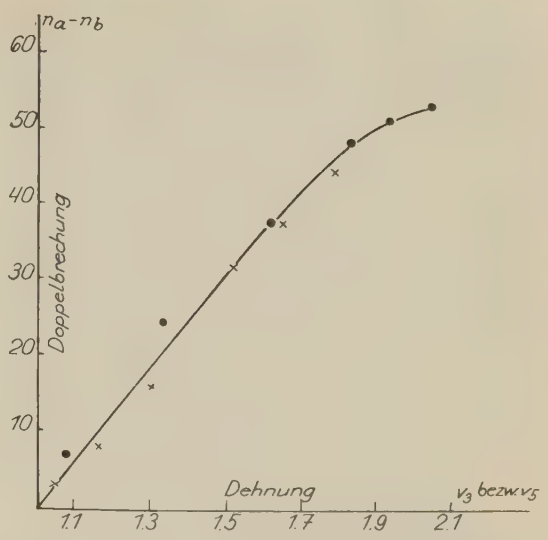


Fig. 23. Gang der spezifischen Doppelbrechung mit dem Dehnungsgrad; ● gleich nach der Dehnung als Funktion von v_3; × nach der Aufquellungsretraktion als Funktion von v_5.

die Eigendoppelbrechung des Zellulosexanthogenats von der der Zellulose verschieden sein könnte. Der gleichsinnige Verlauf der Zahlen dürfte aber darauf hinweisen, daß bei dem Übergang 5→7 der mittlere Grad der Teilchenorientierung unverändert bleibt. Daß die Werte im Zustand 7 im Mittel etwas höher liegen, wäre schon zu verstehen aus dem niedrigeren Brechungsindex des Quellungsmediums (Wasser) gegenüber Zustand 5 (Ammonsulfatlösung).

Eine nähere Analyse dieser Tatsachen sei der Zukunft vorbehalten.

G. Einige Bemerkungen zu den mechanischen Eigenschaften von Zellulosefäden im allgemeinen und über das Kraft-Dehnungsdiagramm isotroper Hydratzellulose.

Wenn es uns gelungen ist, hier ein einigermaßen geschlossenes und leidlich gut begründetes Bild von dem Mechanismus der Dehnung und von den elastischen Eigenschaften einer besonderen Zellulosefaser zu geben, so hängt dies wohl damit zusammen, daß wir uns der Untersuchung solcher „verdünnter und homogener" und vor allem auch gut meßbarer Systeme zugewandt haben, wie sie unsere stark gequollenen, isotropen Fäden darstellen in Vergleich zu den technisch gebräuchlichen natürlichen und künstlichen Zellulosefasern, welche einen viel dichteren und komplizierteren Bau und öfters weniger einfache Formen aufweisen. Wir sind davon überzeugt,

[45]) Vielleicht ist darin eine Andeutung vorhanden, daß bei höheren Dehnungen neben der bloßen Orientierung auch der Prozentsatz gittermäßig geordneter Hauptvalenzketten etwas anwächst.

daß in den hier gewonnenen Kenntnissen nunmehr eine gute Grundlage gegeben ist, durch deren systematischen Ausbau ein weiteres Vordringen zum Verständnis des Deformationsmechanismus und der „mechanischen Eigenschaften" der letztgenannten, wissenschaftlich und technisch gleich wichtigen Objekte erleichtert werden kann. Besonders wichtig werden dabei weitere Experimentaluntersuchungen mit isotropen Fäden in weniger gequollenem bzw. in trocknem Zustande sein. In der dritten Mitteilung werden wir über solche Versuche berichten.

Bisher ist zum tieferen Verständnis der mechanischen Eigenschaften der Zellulose nur noch sehr wenig zutage gefördert worden. Die Versuche von Mark zur Berechnung des Kraftdehnungsdiagramms auf dem Boden der Kratkyschen Deformationstheorie (siehe Fußnote 12), müssen leider nach den Ergebnissen vorliegender Arbeit gestrichen werden.

Eine interessante Übersicht der theoretischen Seite des Gebietes haben neuerdings Guth und Rogowin[46]) gegeben, eine Arbeit die uns erst bei der Verfassung des Manuskriptes bekannt wurde. Diese Autoren stellen sich gleichfalls auf den Standpunkt, daß in der Zellulose nicht scharf begrenzte, orientierte Bereiche anzunehmen sind, welche nicht orientierte „Enden" aufweisen, „an denen die Anlagerung neuer Ketten bzw. Kettenbereiche stattfindet". Auch sonst finden sich manche Anknüpfungspunkte zwischen dieser theoretischen Abhandlung und unserer vorliegenden Arbeit.

Ein näheres Eingehen auf die mechanischen Eigenschaften der Zellulose behalten wir uns für eine spätere Gelegenheit vor.

Eine Bemerkung wollen wir hier aber noch machen. Man hat bisher schon verschiedentlich die Dehnung der Zellulose in zwei Komponenten gespalten, „elastische" und „plastische" Dehnung[47]).

Die elastische Dehnung wäre eine „Erhöhung des Orientierungsgrades und Verminderung des Abstandes zwischen den einzelnen Ketten". Bei Überschreitung eines gewissen Zuges bewirke eine weitere Steigerung des Zuges eine Gleitung der Mizelle bzw. der einzelnen Ketten aneinander, d. h. eine irreversible plastische Dehnung (loc. cit.) [46]).

In den Abschnitten C bis E dieser Arbeit sind wir ähnlichen Elementen, in allerdings etwas näher präzisierter Form, gleichfalls begegnet. Es muß aber bemerkt werden, daß wir in unserem Falle für die oft in der Literatur diskutierte oder gar für sicher angenommene „Gleitung" der Mizelle aneinander kaum eine Andeutung erhalten haben, sei es denn, daß die erzielten maximalen Dehnungsgrade etwas größer sind als die nach der Auffassung einer Netzstruktur theoretisch zu erwartenden (siehe S. 316).

Wenn schon in sehr stark gequollenem Zustand des Zellulosegels eine solche Gleitung kaum stattfindet, ist es doch wohl bedenklich, sie bei weniger gequollenen bzw. trocknen Objekten aus Zellulose anzunehmen[48]). Für stark gequollene Zellulose ist die „plastische Dehnung" wohl in erster Linie in Verbindung zu bringen mit dem Zusammenziehen der Netzstruktur unter gleichzeitiger Orientierung der geordneten Mizellbereiche sowie der einzelnen Ketten in der Zugrichtung.

Eines der häufigst verwandten Hilfsmittel bei der Untersuchung der Deformation von Fäden und Filmen ist die Bestimmung des sogenannten Kraft-Dehnungsdiagramms (K.D.D.). Betrachtet man die in der Literatur veröffentlichten K.D.D. von Zellulosefaser[49]) und besonders die von Kunstseide, so fällt es auf, daß dieselben fast ohne Ausnahme konkav zur Dehnungsachse verlaufen, insofern sie nicht, wie z. B. bei Ramiefasern, nahezu gerade Linien darstellen. Guth und Rogowin geben in ihrer obenerwähnten Arbeit sogar als Prototyp eines K.D.D. der Zellulose ebenfalls eine solche Kurve an.

Es ist nun bemerkenswert, daß das K.D.D. unserer isotropen Zellulosefäden sich ausgesprochen konvex zur Dehnungsachse erweist.

In der Fig. 24 geben wir in der Kurve *a* das bei der Versuchsreihe I aufgenommene K.D.D. für isotrope, 1150 Proz. gequollene Xanthogenatfäden, während die Kurve *b* das K.D.D. von Zellulosefäden mit einem Quellungsgrad von 550 Proz. (Versuchsreihe V) darstellt. Die Spannung ist auf den jeweiligen wirklichen Querschnitt des gedehnten Fadens bezogen worden.

In der Fig. 25 zeigt die Kurve *c* das K.D.D. eines anderen Xanthogenatfadens. Hier ist einfach die am Schopper'schen Apparat in *g* abgelesene Zugkraft aufgetragen. Die zweite Kurve (*d*) stellt das K.D.D. des gleichen Fadens dar,

[46]) Guth und Rogowin, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIa, 145, 531 (1936).

[47]) Siehe z. B. S. 542 der in Fußnote 46 zitierten Arbeit.

[48]) Auf S. 306 wurde schon angegeben, in welchen Fällen ein aneinander Vorbeigleiten der Teilchen vielleicht wohl zu erwarten ist.

[49]) Siehe z. B. zahlreiche Beispiele in den Büchern H. Mark's, Physik und Chemie der Zellulose (1932), 1. Kapitel und R. Houwink's Elasticity, plasticity and structure of matter (1937), Kap. 8.

welches erhalten wurde durch neues Einspannen einer der Bruchstücke des zum Bruch gedehnten Fadens der Kurve *c*. Der Maßstab der Dehnung für Kurve *d* ist gegenüber dem der Kurve *c* zehnfach vergrößert dargestellt. Die Kurve *d* ist eine gerade Linie. Das Diagramm solcher maximal orientierten Fäden ist somit dem der hochorientierten natürlichen Fasern ähnlich. Die dritte Kurve *e* wurde erhalten mit einem isotropen Hydratzellulosefaden, welcher aus dem gleichen Material hergestellt worden war. Wenn man also keine Rücksicht auf den Querschnitt des Fadens nimmt, geben 11—1200 Proz. gequollene Xanthogenatfäden nahezu die gleiche Kurve wie 5—600 Proz. gequollene Hydratzellulosefäden.

Zwischen den Kurven *c* und *e* der Fig. 25 haben wir alle Übergangsformen erhalten können, je nach dem man die erste Dehnung des isotropen Fadens früher oder später abbricht und den Faden aufs Neue einspannt. Bei der ganzen Reihe dieser Diagramme, vom isotropen bis zum höchst orientierten Faden, findet man in keinem Falle eine gegen die Dehnungsachse konkave Kurve[50]).

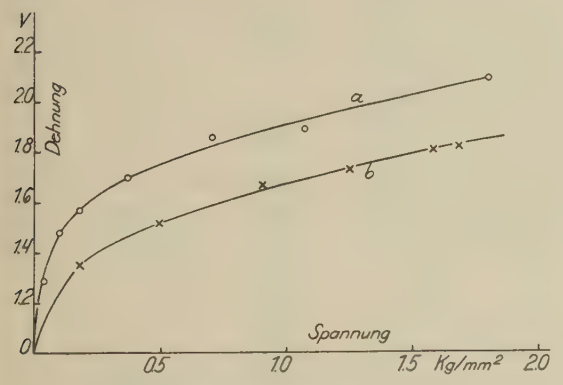


Fig. 24. Kraft-Dehnungsdiagramme; a) eines isotropen Xanthogenatfadens; b) eines isotropen Zellulosefadens. (Spannung auf wirklichen Querschnitt bezogen.)

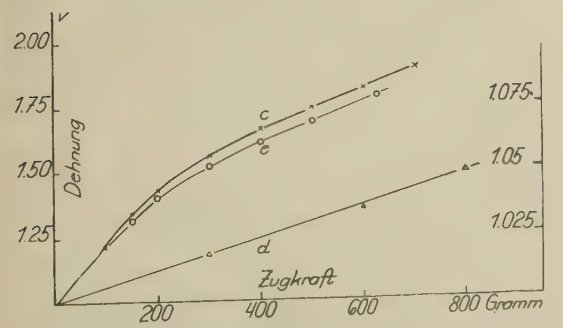


Fig. 25. Kraft-Dehnungsdiagramme; c) eines isotropen; d) eines stark vorgedehnten Xanthogenatfadens; e) eines isotropen Hydratzellulosefadens.

Dieser eigentümliche Unterschied zwischen den homogen strukturierten, aus isotropen Gelen entstandenen, relativ stark gequollenen Zellulosefäden und den normalen künstlichen und natürlichen Zellulosefasern ist noch aufzuklären. Wir hoffen darauf später zurückzukommen.

Experimenteller Teil.

Die isotropen Zellulosexanthogenatfäden wurden in folgender Weise hergestellt:

Ein senkrecht gestelltes Rohr (Höhe 60 cm, lichte Weite 2,5 cm), an dessen unteren Teil eine 10 mm lange Kapillare 1,2 mm lichter Weite angeschmolzen war, wird mit spinnreifer Viskose[51]) gefüllt und in einen großen Behälter mit 2 n Ammonsulfatlösung getaucht (Fig. 26).

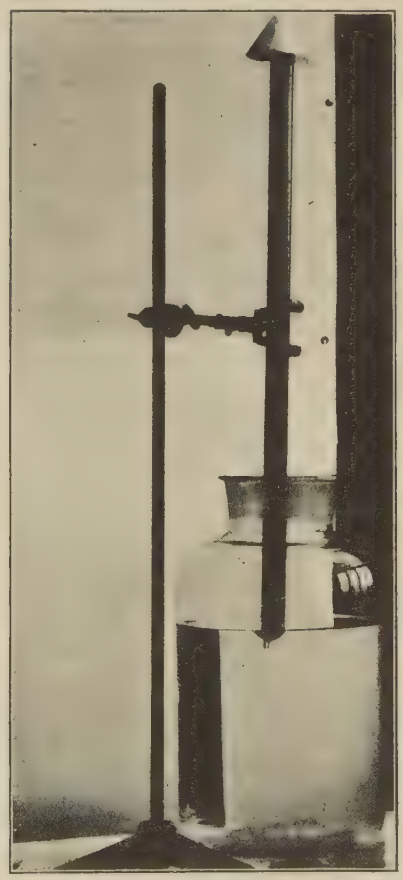


Fig. 26

[50]) Die von H. Mark für homogene Fäden berechneten K.D.D.-Kurven (vgl. Fußnote 14, I. Mitt.) sind konkav zur Dehnungsachse und können somit nicht zutreffen.

[51]) Die Viskose wurde in dankenswerter Weise von der Direktion der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie in Breda zur Verfügung gestellt. Der Zellulosegehalt betrug 8 Proz.

Das Niveau der Viskose wird durch Nachfüllen möglichst konstant gehalten. Es bildet sich so ein ziemlich gleichmäßiger optisch isotroper Faden, dessen Durchmesser von Stelle zu Stelle gemessen innerhalb 3 Proz. konstant ist. Der sich am Boden des Behälters in gleichmäßigen Schlingen ansammelnde Xanthogenatfaden wurde etwa 3 Stunden nach dem Spinnen für die Versuche verwendet. Im frischen Zustande ist er noch wasserlöslich, wird aber von einer 0,5 n Natriumsulfatlösung nicht mehr peptisiert und nur aufgequollen.

Beim Aufbewahren in der Spinnflüssigkeit gehen die Fäden allmählich im Laufe mehrerer Tage oder beim Erhitzen in derselben bzw. beim Einlegen in verdünnter Schwefelsäure sofort, unter Schrumpfung und Verlust alles gebundenen Schwefels, in Hydratzellulosefäden über.

Die Versuchsreihen I—IV sind mit frischen etwa 1100—1200 Proz. gequollenen Xanthogenatfäden ausgeführt. Für Versuchsreihe V sind Zellulosefäden gebraucht worden, die durch einstündiges Erhitzen frischer Xanthogenatfäden in der Spinnflüssigkeit auf dem Wasserbade dar-

A. Tabelle XIII (Versuchsreihe I).

	l_1	d_1	l_2	l_3	d_3	l_4	d_4	l_5	d_5	l_6	d_6	l_7	d_7
a	15,4	1,424	15,4	15,4	1,424	16,6	1,531	15,2	1,388	16,2	1,507	12,2	1,095
b	15,5	1,403	20,1	16,1	1,415	17,0	1,498	15,6	1,363	16,7	1,470	12,7	1,049
c	15,4	1,412	22,8	18,0	1,229	17,7	1,452	16,5	1,321	17,5	1,424	13,8	1,000
d	15,6	1,391	24,6	20,4	1,138	18,5	1,424	17,5	1,296	18,4	1,385	15,2	0,961
e	15,5	1,424	26,4	23,6	0,985	20,0	1,342	19,3	1,186	19,8	1,330	17,6	0,888
f	15,4	1,338	28,7	27,1	0,808	22,8	1,159	22,9	0,979	22,9	1,125	21,9	0,702
g	15,6	1,430	29,5	27,7	0,777	23,7	1,168	23,8	0,973	23,7	1,119	23,0	0,683
h	15,5	1,403	32,4	30,9	0,665	27,2	1,000	27,6	0,781	27,3	0,946	27,0	0,534

B. C.

	φ_1	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	ν_2	ν_3	ν_5	$Q\,4\rightarrow5$	$Q\,6\rightarrow7$	K	S_2
a	0,245	0,245	0,305	0,230	0,288	0,114	1,00	1,00	1,00	1,1	1,1	0	0
b	0,239	0,235	0,300	0,228	0,283	0,109	1,29	1,04	1,03	1,1	1,3	50	0,042
c	0,241	0,213	0,293	0,226	0,278	0,108	1,48	1,17	1,08	1,3	1,6	100	0,100
d	0,237	0,207	0,295	0,231	0,277	0,110	1,57	1,31	1,15	1,7	2,1	150	0,177
e	0,247	0,180	0,283	0,213	0,275	0,109	1,70	1,52	1,27	3,6	4,0	250	0,367
f	0,233	0,139	0,241	0,172	0,238	0,85	1,86	1,76	1,51	∞	13,3	350	0,703
g	0,250	0,132	0,253	0,178	0,231	0,84	1,89	1,78	1,57	∞	20,5	475	1,070
h	0,240	0,107	0,214	0,132	0,193	0,60	2,10	2,00	1,82	∞	104	650	1,963

A. Tabelle XIV (Versuchsreihe II).

	l_1	d_1	l_2	l_3	d_3	l_4	d_4	l_5	d_5	l_7	d_7	l_8	d_8
a	15,4	1,495	15,4	15,4	1,495	16,4	1,598	15,1	1,452	12,5	1,117	7,6	0,628
b	15,5	1,504	21,6	16,6	1,366	17,1	1,546	16,1	1,415	13,7	1,132	9,1	0,576
c	15,6	1,504	25,6	22,4	1,049	19,6	1,394	19,0	1,238	17,6	0,955	15,2	0,439
d	15,5	1,501	27,6	25,2	0,952	21,4	1,315	21,0	1,132	20,1	0,851	18,6	0,400
e	15,5	1,498	30,2	28,7	0,805	25,0	1,150	25,2	0,949	24,6	0,695	23,9	0,357
f	15,6	1,498	31,5	29,8	0,766	26,3	1,083	26,6	0,885	26,2	0,638	25,4	0,345
g	15,4	1,501	32,1	30,7	0,695	27,6	1,019	27,9	0,827	27,6	0,583	27,0	0,332

B. C.

	φ_1	φ_3	φ_4	φ_5	φ_7	φ_8	ν_2	ν_3	ν_5	$Q\,4\rightarrow5$	$Q\,5\rightarrow7$	$Q\,7\rightarrow8$
a	0,271	0,271	0,328	0,250	0,136	0,024	1,00	1,00	1,00	1,2	1,1	1,3
b	0,275	0,244	0,320	0,254	0,138	0,024	1,39	1,08	1,06	1,5	1,4	1,9
c	0,276	0,194	0,299	0,228	0,126	0,023	1,64	1,43	1,26	4,0	3,7	7,4
d	0,274	0,179	0,291	0,212	0,114	0,023	1,78	1,62	1,38	8,5	7,4	14,0
e	0,274	0,146	0,259	0,178	0,093	0,024	1,95	1,85	1,66	∞	14,9	32,5
f	0,275	0,133	0,242	0,164	0,084	0,024	2,00	1,91	1,76	∞	25,4	27,2
g	0,272	0,118	0,221	0,151	0,074	0,023	2,09	2,00	1,84	∞	38,5	34,0

A. Tabelle XV (Versuchsreihe III).

	l_1	d_1	l_2	l_3	d_3	l_7	d_7	l_8	d_8
a	15,4	1,516	15,4	15,4	1,516	13,3	1,196	7,2	0,671
b	15,4	1,504	21,2	16,6	1,394	14,2	1,110	10,0	0,558
c	15,3	1,501	24,8	22,1	1,077	21,3	0,814	20,0	0,384
d	15,3	1,519	26,7	24,8	0,967	24,1	0,695	23,3	0,363
e	15.4	1,513	28,6	26,6	0,869	26,1	0,641	25,5	0,351
f	15,4	1,519	29,5	27,9	0,808	27,4	0,605	26,8	0,339
g	15,3	1,513	31,0	29,5	0,723	28,9	0,537	28.4	0,326

B. C.

	φ_1	φ_3	φ_7	φ_8	v_3	Q 3→7	Q 7→8	K
a	0,277	0,277	0,149	0,025	1,00	1,0	0,9	0
b	0,275	0,253	0,137	0,024	1,07	1,5	2,4	100
c	0,270	0,201	0,111	0,023	1,44	8,6	17,2	250
d	0,277	0,182	0,092	0,024	1,62	13,4	26,3	350
e	0,277	0,154	0,084	0,025	1,72	18,6	35,1	450
f	0,278	0,144	0,079	0,024	1,81	17,8	35,9	550
g	0,275	0,121	0,065	0,024	1,93	18,6	36,6	650

A. Tabelle XVI (Versuchsreihe IV).

	l_1	l_2	l_3	d_3	l_5	d_5	l_7	d_7
a	15,5	15,5	15,5	1,470	15,3	1,476	12,4	1,193
b	15,5	21,8	16,8	1,348	16,1	1,434	13,8	1,125
c	15,5	25,2	20,6	1,144	17,8	1,342	15,8	1,058
d	15,5	27,6	25,0	1,007	20,1	1,244	18,6	0,915
e	15,5	30,2	28,3	0,878	23,4	1,061	22,7	0,769
f	15,7	31,8	30,1	0,827	25,7	1,007	25,1	0,689
g	15,5	32,6	31,5	0,756	27,6	0,912	27,2	0,647

B. C.

	φ_3	φ_5	φ_7	v_2	v_3	v_5	K	S_2
a	0,264	0,264	0,138	1,00	1,00	1,00	0	
b	0,240	0,260	0,137	1,41	1,18	1,04	100	0,112
c	0,212	0,252	0,138	1,62	1,33	1,15	200	0,238
d	0,199	0,244	0,122	1,78	1,61	1,29	300	0,416
e	0,171	0,206	0,106	1,94	1,83	1,51	450	0,800
f	0,162	0,204	0,094	2,03	1,92	1,64	550	1,080
g	0,141	0,180	0,089	2,10	2,03	1,78	650	1,500

D.

	Spezifische Doppelbrechung $(n_a - n_b) \cdot 10^4$		
	Zustand 3	Zustand 5	Zustand 7
a	0,0	0,0	0,0
b	7,9	3,2	7,9
c	31,0	8,3	22,1
d	49,6	17,0	42,5
e	74,2	40,5	84,9
f	84,1	49,6	112,1
g	100,2	65,2	126,8

gestellt wurden[52]). Der Quellungsgrad beträgt dann noch etwa 550 Proz. In jeder Versuchsreihe wurde eine Anzahl Fäden, *a*, *b*, *c*... usw. auf dem Schopper-Apparat in zunehmendem Maße gedehnt[53]), dann in einer Reihe von Bädern quellen bzw. entquellen gelassen und jedesmal deren Länge *l* und Durchmesser *d* gemessen. Die Länge wurde gemessen zwischen zwei vorher am Faden angebrachten Merkzeichen. Der Durchmesser wurde, während sich der Faden in der entsprechenden Quellungsflüssigkeit befand, an sechs verschiedenen Stellen mit Hilfe eines Schraubenokularmikrometers mikroskopisch bestimmt und hieraus der Mittelwert berechnet. In den folgenden, auf die Versuchsreihen I—IV

[52]) Beim Einlegen der Xanthogenatfäden in verdünnter Schwefelsäure bleiben sie nicht völlig optisch isotrop, da die Säure erst allmählich von Außen nach Innen zur Einwirkung kommt und der Faden dann schichtenweise schrumpft. In der Isotropie der Quellung äußert sich dies aber kaum.

[53]) Die Dehnungsgeschwindigkeit war 6 cm/Min.

A. Tabelle XVII (Versuchsreihe V).

	l_1	d_1	l_2	l_3	d_3	l_4	d_4	l_5	d_5	l_6	d_6
a	10,0	1,064	10,0	10,0	1,064	9,4	0,967	9,9	1,028	5,9	0,592
b	10,0	1,071	13,6	10,8	0,994	10,2	0,900	10,7	0,967	7,1	0,537
c	10,1	1,086	15,4	12,8	0,891	12,4	0,796	12,6	0,875	10,5	0,451
d	10,1	1,064	16,9	14,3	0,775	14,1	0,689	14,2	0,769	12,7	0,403
e	10,1	1,076	17,5	15,0	0,735	14,8	0,671	15,0	0,729	13,6	0,390
f	10,0	1,076	18,1	15,6	0,702	15,3	0,628	15,4	0,702	14,4	0,378
g	10,0	1,071	18,2	15,8	0,686	15,6	0,595	15,6	0,680	14,6	0,372

B. C.

	φ_1	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	v_2	v_3	Q 4→5	Q 5→6	K	S_2
a	0,0889	0,0889	0,0692	0,0821	0,0164	1,00	1,00	1,07	1,15	0	0
b	0,0900	0,0841	0,0649	0,0786	0,0161	1,35	1,08	1,6	1,35	110	0,179
c	0,0926	0,0799	0,0618	0,0758	0,0168	1,52	1,27	4,7	4,9	255	0,490
d	0,0889	0,0675	0,0527	0,0660	0,0162	1,67	1,42	7,7	11	360	0,900
e	0,0916	0,0636	0,0524	0,0626	0,0162	1,73	1,49	8,3	—	455	1,250
f	0,0902	0,0604	0,0474	0,0596	0,0161	1,81	1,56	12,2	12	525	1,580
g	0,0889	0,0583	0,0437	0,0568	0,0159	1,82	1,58	(9,5)	∞	540	1,680

bezüglichen, Tabellen sind für einen bestimmten Zustand der Fäden jeweils die gleichen Indizes gebraucht worden, auf deren Bedeutung auf Seite 309 verwiesen wird. Für die Bedeutung der Indizes in den Tabellen der Versuchsreihe V sei auf Seite 315 verwiesen.

Der Reifegrad der Viskose (in ccm Chlorammon nach Hottenroth) bei der Herstellung der Fäden betrug für die Versuchsreihen I bis IV der Reihe nach 8,8, 5,3, 7,0, 5,8 ccm. (Bei Versuchsreihe V wurde er nicht gemessen.)

In Versuchsreihe I (Tabellen XIII, A, B und C) wurden die Zustände 1—7 durchlaufen; in Versuchsreihe II (Tabellen XIV, A, B und C) die Zustände 1—8; in Versuchsreihe III (Tabellen XV, A, B und C) die Zustände 1, 2, 3, 7 und 8 (nach der Dehnung wurde sofort fixiert); in Versuchsreihe IV (Tabellen XVI, A, B und C) die Zustände 1, 2, 3, 5 und 7.

In Tabelle XVI D sind die Messungen der Doppelbrechung zusammengefaßt.

In Versuchsreihe V (Tabellen XVII, A, B und C) sind die Zustände 1—6 (vgl. S. 315) durchlaufen.

In den Tabellen A sind die gemessenen Längen l in cm und Durchmesser d in mm gegeben. Die Tabellen B enthalten die daraus berechneten Volumina φ in cmm. In den Tabellen C ist v_i der durch l_i/l_1 gegebene Dehnungsgrad im Zustande i, und Q $(i \rightarrow j)$ die Quellungsanisotropie beim Übergang vom Zustand i zu Zustand j.

In einigen Fällen sind hier zugleich angegeben: K die am Schopper-Apparat abgelesene Kraft am Ende der Dehnung, S_2 die Spannung in kg/qmm berechnet auf den wirklichen Querschnitt des Fadens am Ende der Dehnung im Zustand 2. Dieser Querschnitt wurde berechnet aus dem gemessenen Durchmesser d_3 nach Entspannung, unter Zugrundelegen der wohl annähernd richtigen Annahme, daß das Volum bei der Entspannung vom Zustand 2 auf Zustand 3 konstant geblieben sei. Zur Bestimmung der Doppelbrechungsdaten der Tabelle XVI D wurden die Fäden in den Zuständen 3, 5 und 7, während sie sich in dem entsprechenden Quellungsmedium befanden, mit Hilfe eines Babinetschen Kompensators gemessen. Da dessen Meßbereich nicht ausreichte für die stark gedehnten Fäden, wurden zur Kompensation vorher geeichte Cellophanplättchen benutzt. Aus dem beobachteten Gangunterschied dividiert durch den gemessenen Durchmesser wurde die spezifische Doppelbrechung $n_a - n_b$ berechnet. In der Tabelle XII (theoretischer Teil) wurden diese Zahlen mit Hilfe der bekannten Volumina auf gleiche „Zellulosedichte" umgerechnet. Das Gewicht der Fäden der Versuchsreihe II im Zustand 8 (lufttrocken) betrug im Mittel 35,4 mg, ihr Volumen im Mittel 23,6 cmm. Hieraus berechnet sich ein spezifisches Gewicht von 1,50. Wir weisen noch darauf hin, daß aus den Tab. XIII B und XIV B hervorgeht, daß im trocknen Zustande die Volumina der isotropen und der anisotropen Fäden einander innerhalb einer Genauigkeit von etwa 3 Proz. gleich sind. Diesem eigentümlichen Umstande ist es wohl zu verdanken, daß die Q—v-Kurven für den Übergang 7→8 einen von den übrigen Kurven einigermaßen verschiedenen Verlauf aufzeigen.

Mit Bezug auf Fußnote 26 über den Einfluß der Zeitdauer der Dehnung sei hier noch folgender Versuch mitgeteilt.

Zwei isotrope Xanthogenatfäden wurden mit einem konstanten, für beide gleichen Gewicht belastet, ein Faden während 1 Minute, der andere während 17 Minuten. Hiernach wurde die Belastung aufgehoben und mit den Fäden die Zustände 4, 5 und 7 durchlaufen. Die Tabelle XVIII gibt die jeweils gemessenen Längen.

Tabelle XVIII.

	l_1	l_2	l_3	l_4	l_5	l_7
a) 1 Min. gedehnt	15,4	19,7	16,3	17,2	15,6	13,2
b) 17 Min. gedehnt	15,3	20,8	18,2	17,4	15,8	13,6

Der elastische Dehnungsanteil ε beträgt also im Falle a) 0,79; im Falle b) 0,55 und wird somit, wie zu erwarten, von der Zeitdauer der Dehnung beeinflußt. Dieser Umstand mußte aber leider bei unseren Messungen aus praktischen Gründen vernachlässigt werden.

Obwohl die Länge des Fadens a) im 3. Zustand 1,9 cm mehr beträgt als die Länge des Fadens b) im gleichen Zustand, sind die Längen von a) und b) nach der Aufquellungsretraktion im Zustand 5 einander wieder annähernd gleich. Bei der längeren Belastung sind also nur die amorphen Bereiche weiter gedehnt worden.

Ein eingehenderes Studium des Zeitfaktors bei verschiedenen Dehnungsgraden und mit Berücksichtigung der Veränderungen der Längen und Durchmesser in verschiedenen Quellungszuständen wäre sicher lohnend.

Zusammenfassung.

Unter der durchaus wahrscheinlichen Annahme, daß die in den Zellulosegelen anzunehmenden länglichen Mizelle selbst viel stärker in der Breite als in der Länge quellen bzw. zu der Makroquellung beitragen, hat man in der Quellungsisotropie einen Maßstab für die mittlere Orientierung der Mizelle.

Es werden stark gequollene isotrope Zellulosexanthogenatfäden mit 85—90 Proz. Wassergehalt der Dehnung unterworfen und ihre Quellungsanisotropie Q, bei sukzessiver Überführung in Zuständen verschiedener Quellungsgrade als Funktion des Dehnungsgrades v gemessen. Die in der I. Mitteilung abgeleitete theoretische Beziehung zwischen Q und v auf Grund der von Eckling und Kratky gegebenen Deformationstheorie für starkgequollene Gele, die auf der Annahme von in einem viskösen Medium eingebetteten, unabhängig voneinander drehbaren Teilchen gegründet ist, versagt völlig zur Deutung der experimentellen Resultate.

Nimmt man eine isotrope Struktur mit dünnen starren Stäbchen an, die zu einem kubischen Raumgitter angeordnet sind und in den Knotenpunkten des Netzes miteinander (beweglich) verbunden sind, dann ergibt sich eine theoretische Beziehung zwischen Q und v, welche eine größere Ähnlichkeit mit den experimentellen Kurven aufweist. Diese Übereinstimmung berechtigt zur Schlußfolgerung, daß in diesen Gelen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Arbeiten von O. Kratky über weniger gequollene Hydratzellulosegele netzartige Strukturen angenommen werden müssen.

Bei der Deformation findet nicht in erster Linie ein aneinander Vorbeigleiten der Mizelle, sondern ein mit einer sehr erheblichen — auch tatsächlich beobachteten — Volumenkontraktion verbundenes Zusammenziehen der Netzstruktur statt, unter gleichzeitigem Ausrichten der Mizelle in der Deformationsrichtung.

Aus einer Diskussion der verschiedenen Möglichkeiten für den Feinbau gequollener Zellulosegele ergibt sich, daß auch aus anderen Gründen eine Netzstruktur angenommen werden muß. Eine Netzstruktur aufgebaut aus gut begrenzten starren stäbchenförmigen Teilchen ist schwer vorstellbar und nicht imstande, die Eigenschaften dieser Objekte zu erklären. Es müssen daher längliche Teilchen angenommen werden, in deren Innerem kristalline Bereiche aus gittermäßig geordneten Fadenmolekülen vorkommen, während ihre äußere Gestalt unregelmäßig ist und zum Teil, aber besonders an ihren Enden, von den herausragenden nicht geordneten Hauptvalenzketten (amorphe Bereiche) bestimmt wird.

Bei dem Gelatinierungsvorgang verfilzen sich diese Teilchen zu einer grobmaschigen Netzstruktur, deren Knotenpunkte hauptsächlich von miteinander verbundenen amorphen Bereichen gebildet werden. Die Bindungskräfte sind dabei die gleichen Kräfte, welche den Zusammenhang der Ketten in den kristallinen Bereichen bewirken. Die primär entstandenen Xanthogenatgele wiesen einen Quellungsgrad von ca. 1150 Proz. auf, die daraus gebildeten Hydratzellulosegele einen solchen von ca. 550 Proz. Es wird gezeigt, daß diese Gele nicht stabil sind und beim Trocknen zunächst nur irreversibel entquellen. Bei dieser Entquellung mehren sich die Berührungsstellen zwischen den Teilchen und werden neue irreversible Bindungen zwischen den Teilchen gebildet.

Bei der Dehnung des Gels werden ebenfalls, durch das Zuziehen der Netzstruktur, neue Berührungsstellen zwischen den Teilchen gebildet und tritt gleichfalls eine Entquellung auf. Es ist dies auch der Grund, warum in üblicher Weise unter Spannung gesponnene Fäden viel weniger gequollen sind als unter Vermeidung jeglicher Spannung, übrigens jedoch unter genau gleichen Bedingungen hergestellte isotrope Fäden.

Es wird gezeigt, daß stark gequollene Zellulosexanthogenatfäden bei kleinen kurzdauernden Dehnungen nahezu vollkommen elastisch sind, während der elastische Dehnungsanteil ε bei zunehmendem Dehnungsgrad bis zu einem kleinen Minimumwert abnimmt. Der elastische Dehnungsanteil wird einer reversiblen Lagen- bzw. Formänderung der Ketten in dem amorphen Bereiche zugeordnet und also einem analogen Mechanismus zugeschrieben, wie er zur Erklärung der Elastizität der hochelastischen Substanzen herangezogen wird. Die Abnahme von ε mit dem Dehnungsgrad wird in Zusammenhang gebracht mit der, mit der Dehnung nachgewiesenermaßen einhergehenden, Verdichtung der Struktur, wodurch neue irreversible Berührungsstellen zwischen den Ketten in den amorphen Bereichen zustande kommen, und es wird gezeigt, daß sich $-\log \varepsilon$ als annähernd proportional mit der relativen Zunahme der Dichte des Zellulosegerüstes erweist.

Das Minimum des elastischen Dehnungsanteils wird schon bei einer Dehnung von 1,6 bis 1,7 erreicht. An Hand des Verlaufes des Volumens der Fäden als Funktion der Dehnung, einerseits gleich nach der Dehnung gemessen und anderseits gemessen nach einer zwischengeschalteten Aufquellung, wird gezeigt, daß die mit der Dehnung einhergehende Volumenabnahme des Gels bis zu dem genannten Dehnungsgrade von 1,6—1,7 bei dieser zwischengeschalteten Aufquellung größtenteils umkehrbar ist, während sich die weitere Volumenabnahme bei fortgesetzter Dehnung als irreversibel erweist. Bei der Dehnung spielen sich somit nacheinander zwei Vorgänge ab:

1. Eine Dehnung und Verdichtung der die Mizelle miteinander verbindenden amorphen Bereiche, welche mittels einer Aufquellung (bei der die zwischen den Ketten neu gebildeten Berührungsstellen wieder gelöst werden) größtenteils wieder umkehrbar ist. Für den bei dieser Aufquellung sich vollziehenden Rückfederungsvorgang wird die Bezeichnung „Aufquellungsretraktion" vorgeschlagen.

2. Ein Zuziehen der eigentlichen mizellaren Netzstruktur, bei dem die kristallinen Bereiche in der Dehnungsrichtung ausgerichtet werden. Diese Dehnung verläuft rein „plastisch" und die damit einhergehende weitere Volumenabnahme ist durch Quellung nicht umkehrbar.

Wiewohl die Vorstellung einer Netzstruktur, bestehend aus in den amorphen Bereichen miteinander beweglich verbundenen starren Stäbchen, durch den Verlauf der Quellungsanisotropie mit der Dehnung gut begründet erscheint und sie auch von den bei der Deformation beobachteten Erscheinungen gut Rechenschaft gibt, ist diese Vorstellung nur vereinbar mit der erheblichen Quellungsfähigkeit der betreffenden Objekte, wenn den amorphen Bereichen die Fähigkeit zu beträchtlichen Volum- bzw. Formveränderungen zugeschrieben wird. Einige Erklärungsmöglichkeiten dazu werden angedeutet; eine begründete Theorie der Struktur der amorphen Bereiche steht aber noch aus.

Der Verlauf der Doppelbrechung der Fäden als Funktion der Dehnung wurde vor und nach der Aufquellungsretraktion gemessen und ist mit dem Vorangehenden qualitativ in gute Übereinstimmung zu bringen.

Es wird schließlich darauf hingewiesen, daß die Kraft-Dehnungsdiagramme isotroper Zellulosefäden eine andere Gestalt aufweisen als die bisher für Zellulosefäden charakteristisch gehaltenen Diagramme, und die Wichtigkeit weiterer Untersuchungen mit weniger stark gequollenen isotropen Zellulosefäden wird betont.

* * *

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde größtenteils von dem einen von uns (de Leeuw) durch großzügiges Entgegenkommen des Herrn Prof. Dr. G. van Iterson jr. und unter dessen Leitung im Laboratorium für Technische Botanik der Technischen Hochschule zu Delft ausgeführt. Herrn Prof. van Iterson sagen wir dafür ergebenst Dank. Bei der Abfassung des Manuskriptes des theoretischen Teiles ist außerdem der erste Autor Herrn Prof. van Iterson für sachkundige Kritik und manche Ratschläge gleichfalls zu großem Dank verpflichtet. Auch Herrn de Leeuw (Delft) und Herrn Dr. H. L. Bredée (Breda) möchte er an dieser Stelle für manche anregende Gespräche danken. Herrn J. de Booys (Breda) sei gedankt für die Ausführung verschiedener zusätzlicher Versuche.

Über eine neue Methodik zur Erzeugung von „Liesegang'schen Ringen" in Gelen.

Von Josef Obrist. (Eingegangen am 9. Oktober 1937.)

(Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.)

Die übliche, ursprünglich schon von Liesegang angegebene Methode der Erzeugung von periodischen Fällungen in der zweidimensionalen Versuchsanordnung besteht bekanntlich darin, daß das den Innenelektrolyten enthaltende Gel auf einer Glasplatte in dünner Schicht verteilt und der Außenelektrolyt nach dem Erstarren des Gels in Form eines Tropfens aufgebracht wird. Wer genötigt ist, zum Zwecke systematischer Untersuchung des Phänomens Serienversuche solcher Fällungen durchzuführen, mußte die Erfahrung machen, daß selbst bei Einhaltung möglichst konstanter Versuchsbedingungen von einer Reproduzierbarkeit der Erscheinung, wie sie für eine messende Verfolgung der Vorgänge und Einflüsse bei der Ringbildung wünschenswert ist, keine Rede sein kann. Die große Empfindlichkeit des Phänomens gegen alle, scheinbar noch so nebensächlichen physikalischen Faktoren läßt, wenn überhaupt, dann oft nur schwer solche Einflüsse gegeneinander abgrenzen oder ausschalten.

Insbesondere ist es bei den üblichen Plattenversuchen das Gel selbst, das während des mehrtägigen Diffusionsvorganges dauernden Änderungen nicht nur in chemischer und kolloidphysikalischer Hinsicht infolge des Alterungsprozesses, sondern auch bezüglich seiner mechanischen Eigenschaften infolge des allmählichen Trocknungsprozesses unterworfen ist. Dieser Trocknungsprozeß läßt sich dadurch, daß man die Reaktion in wasserdampfgesättigter Atmosphäre verlaufen läßt, wohl wesentlich verzögern, aber durchaus nicht verhindern. Das Austrocknen der Gallerte beginnt an den Rändern und schreitet nicht nur von da aus gegen das Diffusionszentrum fort, sondern auch von der Oberfläche gegen die Glasunterlage zu. Die Folge dieses Wasserverlustes ist naturgemäß, daß die mechanischen Eigenschaften der Gallerte, die ja von maßgebendem Einfluß auf den Fortgang der Diffusion sind, sowohl in ihrer Breiten- als auch in ihrer Tiefenerstreckung in ganz unkontrollierbarer Weise verändert werden. Gleichzeitig nimmt auch die Schichtdicke des Reaktionsmediums, die erfahrungsgemäß mit zu den die Phänomenologie der Fällungsstrukturen bestimmenden Faktoren gehört, und damit das Reaktionsvolumen selbst ab. Berücksichtigt man schließlich, daß beim normalen Plattenversuch auch abgesehen von diesen durch Wasserverlust bedingten zeitlichen Änderungen des mechanischen Zustandes des Gels noch eine räumliche Inhomogenität der mechanischen Eigenschaften dadurch hinzukommt, daß die an sich dünne Schicht einerseits an Glas, anderseits an Luft grenzt, so ergibt sich, daß schon in der Versuchsanordnung selbst Bedingungen vorwalten, die eine ausreichende Reproduzierbarkeit des Fällungsbildes von vornherein nicht erwarten lassen.

Ein weiterer Nachteil der üblichen Versuchsmethode, der namentlich die theoretische Analyse der Vorgänge bei der Ringbildung und damit den Vergleich mit den experimentellen Meßergebnissen erschwert, liegt darin, daß die Anfangsbedingungen der Diffusion nicht ausreichend präzis definiert sind. Der in Tropfenform auf die Gelschicht aufgebrachte Außenelektrolyt besitzt ein viel zu kleines Volumen, um auch nur mit praktisch hinreichender Annäherung die Konstanz der Konzentration aufrecht erhalten zu können — eine Forderung, die für qualitative Versuche wohl weniger ins Gewicht fällt, für quantitative Untersuchungen jedoch aus theoretischen Gründen soweit als möglich realisiert werden sollte. Die je nach der Größe des Tropfens mehr oder weniger bald einsetzende Erschöpfung des Außenelektrolyten an wirksamen Ionen wegen seines mit wachsender Entfernung vom Diffusionszentrum gesteigerten Verbrauches hat weiterhin zur Folge, daß eine verhältnismäßig nur geringe Anzahl gut ausgebildeter Ringe erhalten wird.

Endlich sei noch darauf hingewiesen, daß die gewöhnliche Plattenmethode für die Erzeugung von Liesegang'schen Ringen bei solchen Fällungsreaktionen, bei denen eine gasabgebende Komponente mitwirkt, versagt. So läßt sich beispielsweise die bekannte und gerade für quantitative Untersuchungen besonders geeignete unter diesen Reaktionen, die rhythmische Ausscheidung des Magnesiumhydroxyds durch Eindiffundieren von Ammoniaklösung in eine mit Magnesiumchlorid versetze Gallerte[1]), im Plattenversuch wegen der Flüchtigkeit des Ammoniaks, dessen Dämpfe überdies unmittelbar auf die Gallertoberfläche unter Bildung einer gleich-

[1]) K. Popp, Kolloid-Z. **36**, 208 (1925).

mäßigen weißlichen Trübung reagieren, nicht über die Anfangsfällung hinausbringen.

Um alle diese störenden Momente auszuschalten und die bisherige Methodik der Plattenversuche derart zu modifizieren, daß möglichst definierte Bedingungen für messende Untersuchungen des Liesegang-Phänomens im zweidimensionalen Diffusionsprozeß vorliegen, wurde das im nachfolgenden beschriebene Verfahren ausgearbeitet.

Zwei sorgfältig gereinigte Spiegelglasplatten von entsprechender Größe (etwa 15×15 cm), von denen die eine in der Mitte eine 3—4 mm im Durchmesser betragende Bohrung trägt, werden auf einem elektrisch heizbaren Tischchen auf eine Temperatur vorgewärmt, die ungefähr 10° oberhalb des Verflüssigungspunktes der verwendeten Gallerte liegt. Wegen der folgenden Manipulationen empfiehlt es sich, die Glasplatten nicht unmittelbar auf die Heizplatte zu legen, sondern unter Zwischenschaltung einer flachen Schale, wobei zweckmäßigerweise durch Unterlage von zwei Winkelleisten dafür gesorgt wird, daß die ungebohrte Platte nicht in unmittelbarer Berührung mit dem Schalenboden steht. Auf die Platte ohne Bohrung wird mittels einer schwachen Gelatinelösung entsprechend der (im Auf- und Grundriß gezeichneten) Skizze in Fig. 1 ein etwa

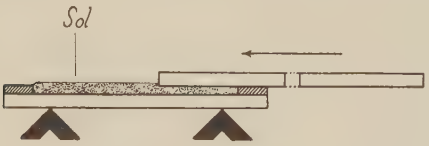


Fig. 1

1 cm breiter „Ring" (in der Figur durch Schraffierung angedeutet) aus Gummi, Zelluloid, Glimmer o. dgl. faltenfrei angeheftet. Hierauf wird das mit dem Innenelektrolyten versetzte Sol bei ungefähr ebenfalls 10° über dem Verflüssigungspunkt mit Hilfe einer Pipette in den Raum innerhalb des „Ringes" gebracht und in solcher Menge verteilt, daß es bei seitlicher Ansicht einen deutlich über dem „Ring" vorstehenden Meniskus bildet. Nun wird die eine Seite der gebohrten Platte mittels eines sauberen Flachpinsels mit derselben Sollösung bestrichen und unmittelbar darauf von der Seite her über die Unterlagsplatte so darüber geschoben, daß der über dem „Ring" überstehende Teil des Aufgusses abgedrängt wird und in die darunter gestellte Schale (am besten eine Entwicklerschale) abfließt (Fig. 2). Um ein Mitreißen von Luftblasen zu vermeiden, muß die Platte möglichst parallel, bei dauernder Berührung mit dem darunterliegenden Gummiring ge-

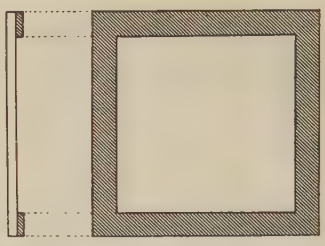


Fig. 2

führt werden, weshalb es zwecks guter Gleitung angebracht ist, vorher auch die Oberseite des „Ringes" mit dem verwendeten Sol zu benetzen. Nach einiger Übung gelingt es leicht, in dieser Weise das Sol luftblasenfrei zwischen die beiden Glasplatten einzuschließen. Man läßt hierauf das Sol langsam erstarren und entfernt, sobald die Gelbildung an dem abgeflossenen Solüberschuß erkennbar ist, mit einem in lauwarmem Wasser befeuchteten Schwämmchen die an dem Plattenpaar haften gebliebenen Reste des Gels. Schließlich werden die vier Ränder des so erhaltenen Reaktionsgefäßes durch kurzes Eintauchen in eine wenige Grade über den „Schmelzpunkt" erwärmte Paraffinschmelze luftdicht verschlossen.

Zur Aufnahme des Außenelektrolyten wird das eine Ende eines etwa 4 cm langen, starkwandigen (2,5 mm), beiderseits ebengeschliffenen Glasröhrchens an einer Flamme etwas erhitzt, durch Aufdrücken auf einen Paraffinklotz etwas geschmolzenes Paraffin aufgebracht und das Röhrchen nun konzentrisch ohne Druckanwendung über die Bohrung des Reaktionsgefäßes aufgesetzt. Nach dem Erstarren des Paraffins wird mit Hilfe einer Pipette der Außenelektrolyt vorsichtig in das Röhrchen eingebracht und bis zu etwa Dreiviertel seines Inhaltes aufgefüllt. Dabei ist natürlich darauf zu achten, daß sich innerhalb der Bohrung zwischen Gel und Außenelektrolyt keine mitgerissenen Luftblasen ansetzen, die eine

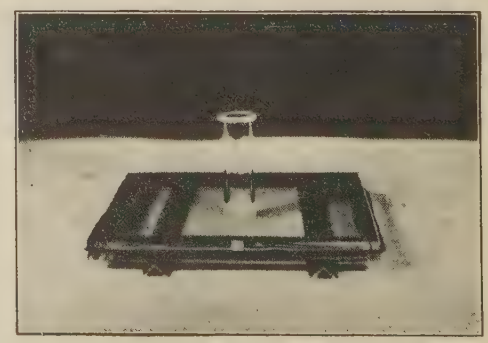


Fig. 3

sich über den ganzen Bohrungsquerschnitt erstreckende Berührung der überstehenden Flüssigkeit mit dem Gel verhindern würden. Um Konzentrationsänderungen des Außenelektrolyten durch Verdampfen des Lösungsmittels oder flüchtiger (z. B. gasförmig gelöster) Bestandteile hintanzuhalten, wird schließlich das Röhrchen mit einem in warmes Paraffin getauchten Glasplättchen verschlossen. Fig. 3 gibt eine Ansicht der fertig zusammengestellten Versuchsanordnung.

Dieses Verfahren gestattet, durch passende Wahl des distanzhaltenden „Ringes" die Gelschicht in ihrer ganzen Erstreckung gleichmäßig und beliebig stark zu halten. Es gewährleistet weiterhin infolge des luftdichten Abschlusses sowohl des Gels als auch des Außenelektrolyten einerseits die Konstanz des Wassergehaltes des Gels und damit auch seiner mechanischen Eigenschaften — soweit sie nicht durch chemische Veränderungen, insbesondere Alterung, beeinflußt werden —, anderseits eine praktisch hinreichende Konstanz der Konzentration des Außenelektrolyten. Die Methode bietet ferner die Möglichkeit, Ringsysteme von einer Ausdehnung zu erzeugen, die mit dem üblichen Verfahren wegen der bereits erwähnten fortschreitenden Austrocknung des Gels sowie der Erschöpfung des Außenelektrolyten nicht erzielt werden kann.

Als Beispiel für die Leistungsfähigkeit der beschriebenen Zweiplattenmethode ist in den beiden folgenden Fig. 4 und 5 die periodische Fällung des Magnesiumhydroxyds bei der Diffusion von Ammoniak in eine magnesiumchloridhaltige Gelatinegallerte[2]), die sich im ursprünglichen Liesegang'schen Plattenversuch überhaupt nicht durchführen läßt, in natürlicher Größe wiedergegeben.

Fig. 4

Fig. 4 bezieht sich auf ein 3proz., bezüglich des $MgCl_2$ halbnormales Gelatinegel (Merck-Gelatine für mikroskopische Zwecke) mit einer konzentrierten NH_3-Lösung als Außenelektrolyt. Die Größe des Plattenpaares betrug 8×8 cm, die Plattendistanz 0,5 mm. Der Versuch wurde in dem in der Figur wiedergegebenen Stadium abgebrochen, da der nächste Fällungsring bereits in einer außerhalb der Platten gelegenen Entfernung zu erwarten war. Die vier Ringe waren innerhalb 5 Tagen entstanden.

Besonders eindrucksvoll ist das in der Fig. 5 festgehaltene Ergebnis bei einem ebenfalls 3proz. Gelatinegel, das in bezug auf den $MgCl_2$-Gehalt 0,05 n war. Die Plattengröße war diesmal 14×14 cm, ihre gegenseitige Distanz 0,2 mm. Das innerhalb eines Zeitraumes von 7 Tagen entstandene Ringsystem besteht aus 9 so vollkommen exakten Kreislinien, als wären sie mit einem Zirkel gezogen[3]). An dem äußersten Ring ist an den Stellen, die sich dem Plattenrand bzw. der distanzhaltenden Gummieinlage am meisten nähern, eine Art Randwirkung zu bemerken, die sich in einer deutlichen Tendenz des Niederschlages, sich außerhalb der Kreislinie gegen den Plattenrand zu abzusetzen, äußert. Dieser Effekt ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die mechanischen Eigenschaften der Gelatine in diesem Bereich wegen der Grenzflächenwirkung Gel—Gummi von jenen der Hauptmasse des Gels im Inneren verhältnismäßig stark abweichen. Zum Vergleich bzw. zu einer angenäherten Ausmessung der Ringdistanzen ist ein Millimetermaß in Form eines Streifens Millimeterpapiers mitaufgenommen.

Man sieht an den beiden hier wiedergegebenen Fällen, daß die beschriebene Methode der Erzeugung von Liesegang'schen Ringen, die nach einiger Übung vollkommen zuverlässig arbeitet, nicht nur die Möglichkeit der Erzielung schöner Demonstrationsobjekte in die Hand gibt, sondern sich auch für die Durchführung quantitativer Untersuchungen des Phänomens als sehr geeignet erweist.

[2]) K. Popp, a. a. O.

[3]) Die in den Fig. 4 und 5 sichtbaren Einbuchtungen und sonstigen Störungen der Kreislinien sind erst während der Vorbereitung zur photographischen Aufnahme entstanden. Das Präparat war zu diesem Zwecke senkrecht gestellt und beiderseitig durch zwei je 150wattige Lampen aus nicht ganz 1 m Entfernung beleuchtet worden. Infolge der hierdurch bedingten Wärmewirkung geriet die Gelatine teilweise ins Fließen, was an einer Stelle zum Bruch des äußerst dünnen Ringniederschlages führte.

Fig. 5

Zusammenfassung.

Es wird eine neue Methode zur Erzeugung von Liesegang'schen Ringen angegeben, die gegenüber der üblichen (Aufsetzen eines Tropfens des Außenelektrolyten auf die Gelschicht) den Vorteil hat, einerseits den Wasserverlust der Gallerte infolge Austrocknens zu verhindern, anderseits viel definiertere Diffusionsverhältnisse zu gewährleisten, indem namentlich die Konzentration des Außenelektrolyten auf praktisch konstanten Beträgen gehalten wird.

Die Methode ermöglicht es dadurch, ausgedehntere und gleichmäßiger ausgebildete Ringsysteme zu erhalten. Sie gestattet insbesondere die Erzeugung von Ringen, also rhythmischer Fällungen im zweidimensionalen Diffusionsprozeß, bei solchen Fällungsreaktionen, in denen eine gasabgebende Komponente mitwirkt.

Die Leistungsfähigkeit der Methode wird an zwei konkreten Fällen aufgezeigt.

Über Farbharze, sowie Klebstoffe und Textilfarbstoffe aus Harnstoff.[1])

Von A. Steigmann (Luxemburg). (Eingegangen am 18. Oktober 1937.)

Die Beobachtungen, die der Verfasser in der Folge schildern wird, nahmen ihren Ausgang bei einem natürlichen Harz des belgischen Kongos, das stark mit abgestorbenen Pflanzenteilen und Erde durchsetzt und außerdem von sehr dunkler, braunschwarzer Farbe war. Dieses Harz, von Herrn Dr. Prüm zur Verfügung gestellt, bisher ohne Handelsbezeichnung und daher Prüm'sches Harz genannt, erweicht schon zwischen 40—50° C und fließt in kochendem Wasser völlig zusammen. In Dichloräthan heiß gelöst, trennt sich das Harz beim Abkühlen in ein kaltlösliches braunes Harz

[1]) Die Verfahren sind zum Patent angemeldet.

von hohem Glanz (nach Abdunsten des Dichloräthans) und in eine wachsartig-harzige Masse, die aus der erkalteten und 3 Tage gealterten Dichloräthanlösung auszentrifugiert werden kann und die nach Abdunsten des Dichloräthans ein mattes, braunschwarzes Produkt liefert.

Über die nähere Herkunft und die Baumart, von der das Prüm'sche Harz stammt, konnte ich nichts erfahren. Doch lassen die abgestorbenen vermoderten Wurzeleinschlüsse und die Erdeinschlüsse den Schluß zu, daß es sich um ein auf den Boden getropftes Harz handelt. Da das Harz auf Eisen, welches in die Harzschmelze oder Lösung getaucht wurde, festhaftet und bei Temperaturen von 120° allmählich unter wesentlicher Erhöhung des Schmelzpunktes eintrocknet, besteht die Möglichkeit, es als Rostschutzmittel zu verwenden, denn der Preis liegt wesentlich unter demjenigen des Kolophoniums (Lieferant José Prüm, Liebfrauenstr., Luxemburg).

Noch interessanter ist vielleicht die leichte Dispergierbarkeit des zerkleinerten und gut vorgewaschenen Prüm-Harzes in alkali- und harnstoffhaltigen Eiweißlösungen, wobei als Alkali vorteilhaft Borax und als Eiweißkörper am besten Kasein verwendet wird. Es lassen sich damit sehr harzreiche, schöne braune Kaseinanstrichfarben herstellen, die man wohl auch als Lederappreturen verwenden kann und die nach Härtung mit Formalin sehr wasserfest und nicht quellbar sind.

Nach diesem Verfahren lassen sich auch andere Harze und Kunstharze zu wasserfesten Anstrichen verarbeiten, die werktechnisch durchaus befriedigen und den im Augenblick hochschätzbaren Vorteil besitzen, kein Terpentin- und Leinöl zu benötigen. Die Farben trocknen allerdings viel dunkler auf als sie beim Ausstrich erscheinen.

Die Kaseinharzfarben werden wie folgt hergestellt: 100 g zerkleinertes, gewaschenes Prümsches Harz oder sonstige Natur- oder Kunstharze mit nicht zu hohem Erweichungspunkt (Kopale sind beispielsweise nicht mehr dispergierbar) werden gemischt mit 50 g Harnstoff und 20 g Borax sowie 10—20 g Kasein. Zu dieser Mischung kommen 50 ccm Wasser, und es wird erhitzt, bis die Masse homogen und glatt ist. Dann wird die heiße Masse durch ein feines Sieb getrieben, am besten nach vorheriger Verdünnung mit 300 ccm Wasser. Alsdann werden Kasein und Harzpigment durch Zugabe von 5proz. Salzsäure zum Ausfällen gebracht. Der Niederschlag wird auf einem Sieb gesammelt und fast säurefrei gewaschen und gut abgetropft. Für den Gebrauch wird mit ammoniakalischem Wasser unter Anwendung von Wärme zu einer streichfähigen Farbe angerührt, die nach dem Ausstrich mit Formalin zu härten ist.

Für weniger geschmeidige Harze wird man einen Zusatz der üblichen Weichmachungsmittel benötigen.

Verwendet man in dem angegebenen Beispiel statt Kasein etwa Leim oder Gelatine, so entstehen, trotz der Anwesenheit des gerbungsverzögernden Harnstoffes, Massen, die ziemlich schwer in Wasser löslich sind. Es hat also offenbar eine Gerbung der Gelatine durch das in der Hitze dispergierte Harz stattgefunden. Die Härtung wird insbesondere bemerkbar, wenn aus der zerkleinerten Masse der Harnstoff ausgewässert wird.

Unter denselben oder ähnlichen Bedingungen ist insbesondere beim Dispergieren von Schellack eine Gerbung der Gelatine festzustellen; aber auch der schwer dispergierbare Sandarak erweist sich nach Wegwaschen des Harnstoffes als Gerbstoff, während Dammar und Kolophonium nur milchige, nicht härtende Zerteilungen liefern. Es scheinen also nicht nur den Kunstharzen nahestehende Stoffe (z. B. Formaldehyd — Phenolkondensationsprodukte, wie die Neradole), sondern auch viele Naturharze unter gewissen Bedingungen gerbende Eigenschaften zu entfalten.

Meine weiteren Versuche galten einer eventuellen Veredelung des Prüm-Harzes, d. h. seiner Bleichung und Härtung.

Die Bleichung führte nicht zum Ziel oder nur unter gleichzeitiger Zerstörung des Harzes.

Zu besseren Ergebnissen führte die Härtung, die allerdings bei den angewandten Methoden zu fast schwarzen Massen führte. Die tiefe Färbung des Prüm-Harzes brachte mich auf den Gedanken, daß dieses Harz reich sein dürfte an Oxydationsprodukten von Polyphenolen. Da es nun bekannt war, daß aus Glyzerin und Phenol bei Gegenwart von Schwefelsäure und bei Temperaturen von 160—190° Kunstharze entstehen, versuchte ich es mit dieser Methode, da sie mir gleichzeitig erlaubte, das Prüm'sche Harz durch das Glyzerin glatt in Lösung zu bringen. Bei langandauerndem Schmelzen wurden tatsächlich viel schwerer erweichbare, schwarze Harze erhalten. Doch erscheint mir das Verfahren als solches wenig beachtenswert und nur in seinen ferneren Zusammenhängen interessant, weshalb ich auf Einzelheiten verzichte.

Als wichtig bei der Kunstharzbildung aus Phenol und Glyzerin-Schwefelsäure erachtete ich die intermediäre Bildung stark reaktionsfähiger Verbindungen aus Glyzerin und Schwefelsäure, wie solche z. B. aus Glyzerin und Bisulfat (Acrolein)

oder aus Glyzerin und Oxalsäure (Allylalkohol) bzw. durch Oxydation des Allylalkohols (Acrylsäure) beim Erhitzen entstehen. Es standen mir nun zufällig größere Mengen des reaktionsfähigen und an sich zur Verharzung neigenden Allylchlorids zur Verfügung. Ferner konnte ich mir leicht ohne Glyzerin, aus Schwefelsäure und einer 1,2-Dikarbonsäure, die Oxyacrylsäure herstellen. Statt des unbekannten, vermeintlichen Polyphenolharzes, besorgte ich mir außerdem als Ausgangsprodukte für rein synthetische Prozesse Resorzin, Phlorogluzin, Pyrogallol und Orzin. Da alle Prozesse bis auf die Verharzungstemperatur und die Farbe der resultierenden Harze (Resorzin gelbrot, Phlorogluzin = orange-rot, Pyrogallol = schwarzbraun) identisch waren, kann ich mich auf die Beispiele mit Resorzin als Ausgangsprodukt beschränken. Zunächst konnte ich sowohl durch Zusammenschmelzen von Resorzin und Allylchlorid, Resorzin und Glyzerinschwefelsäure oder Resorzin und 1,2-Dikarbonsäuren, z.B. Zitronensäure mit Schwefelsäure, dieselben gelbroten Harze erhalten, wenn genügend lange und bei genügend hoher Temperatur geschmolzen wurde. Da einer dieser Prozesse (Schmelzen von Resorzin mit 1,2-Dikarbonsäuren und Schwefelsäure) in manchen Teilen bekannt ist und da die anderen Prozesse z. B. mit Allylchlorid denselben Verlauf nehmen, kann die nachfolgend näher beschriebene Farbharzbildung in den Anfangsstadien chemisch beschrieben werden. Der Weg geht über die Pechmann'sche Cumarin- bzw. Umbelliferonsynthese, wobei intermediär aus Zitronensäure und Schwefelsäure zunächst die Oxyacrylsäure entsteht, die sich im Entstehungszustand mit dem Phenol kondensiert und im Falle des Resorzins zur primären Bildung des Umbelliferons führt. Durch das weitere Erhitzen dürfte sich dieses zu der leicht verharzbaren Umbellsäure oxydieren. Der eigentliche Verharzungs- und Farbbildungsprozeß bleibt jedoch undurchsichtig.

Beispiel für die Herstellung des Resorzinfarbharzes: 30 g Resorzin und 20 ccm Glyzerin und 2—3 ccm konzentrierte Schwefelsäure werden in ca. $^1/_2$ Stunde auf 220—230° C gebracht. Zuerst tritt gelbe, dann rote, dann dunkelrotbraune Färbung der Schmelze ein. Die Kondensation liefert zunächst wasserlösliche fluoreszierende Farbstoffe, dann entstehen Produkte (bei ca. 210 bis 220°), die nur noch ammoniaklöslich sind und die bei weiterem Kondensieren (225—250°) jede Löslichkeit verlieren.

Geht man vom Pyrogallol aus, das schwarze Harze liefert, so muß die Temperatur der Schmelze mindestens auf 250° C gebracht werden.

Die Zwischen- und Endprodukte der Kondensation, d. h. deren alkalische Lösungen, können auch zum Färben von Textilfasern dienen, doch werden die Farben beim Ansäuern indikatorartig heller.

Man kann zur Verharzung des Resorzins, wie schon erwähnt, auch Allylchlorid nehmen, das merkwürdigerweise, trotz seiner großen Flüchtigkeit, zunächst unter Bildung einer violetten Masse gebunden wird, die dann beim weiteren Erhitzen und nach eventuell frischem Allylchloridzusatz sich genau so kondensiert wie oben im Beispiel angegeben.

Das Allylchlorid (und wohl auch andere Allylverbindungen) scheinen aber auch von fertigen Kunst- und Naturharzen fest gebunden zu werden.

Für Kopale ist Allylchlorid ein starkes Quellungsmittel und in Verbindung mit Alkohol gibt ein in Allylchlorid gequollener Manilakopal Leimlösungen, die auch beim Erhitzen das Allylchlorid hartnäckig zurückhalten und die sich allmählich, immer zähflüssiger werdend, nach einigen Monaten im geschlossenen Gefäß bis zur Gelbildung verdicken. Die Allylharzleime dürften wegen ihrer großen Klebkraft nicht ohne praktischen Wert sein.

Beispiel: 100 g feingepulverter Manilakopal, 40—50 ccm Allylchlorid (oder vielleicht besser Allylalkohol), 80—100 ccm Alkohol.

Zuerst den Kopal im Allylchlorid quellen lassen, dann den Alkohol zugeben und unter leichtem Erwärmen und Rühren auflösen. Vorteilhaft erst nach einer Woche Alterung in geschlossener Flasche in Gebrauch nehmen.

Da die geschilderten Harze und Harzklebstoffe meinen Wünschen nicht entsprochen haben, bin ich auf das Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte übergegangen, und ich habe insbesondere die hohen Kondensationstemperaturen, das Arbeiten mit 1,2-Dikarbonsäuren und mit Vinylverbindungen, sowie Vinylhomologen und Allylverbindungen in den Harnstoffschmelzen, von den eingangs erwähnten Phenolharzsynthesen übernommen, ohne auf theoretische Bedenken Rücksicht zu nehmen. Ich kam auf diese Weise nicht nur zu neuen synthetischen Klebstoffen, sondern auch zu schönen Textilfarbstoffen, hergestellt auf rein aliphatischer Basis. Den Ausgangspunkt der Farbstoffherstellung bildeten die Reaktionsprodukte, die beim Zusammenschmelzen von Harnstoff und Harnstoffderivaten (auch Thioharnstoff) mit 1,2-Dikarbonsäuren bzw. mit Oxysäuren dieser Art bei ca. 140—180° entstehen. Geeignete Ausgangsprodukte für die neuen Farb-

stoffsynthesen werden z. B. erhalten, wenn man 60 g Harnstoff und 40 g Zitronensäure zusammenschmilzt und wenn man die Temperatur dieser Schmelze auf 160—170° C bringt. Die für die spätere Farbstoffbildung wichtigen Umsetzungen scheinen leider unvollkommen zu sein, und es ist Sache späterer Untersuchungen, die Ausbeute der für die spätere Farbstoffsynthese wichtigen neuen Stoffe zu erhöhen. Gibt man zu den Reaktionsprodukten dieser Schmelze, am besten in die Schmelze selbst, Aldehyde aller Art (aliphatische, aromatische, gesättigte, ungesättigte), Allyl-, Alkyl-, Vinylverbindungen aller Art, Polyene aller Art, so entstehen entweder spontan, schon bei Temperaturen unter 100°, oder aber erst beim Erhitzen, evtl. bis zu 200° und mehr, die verschiedenartigsten Farbstoffe, je nach der Art und Reaktionsfähigkeit der zugesetzten ungesättigten Verbindung.

Da die Zahl der 1,2-Dikarbonsäuren und der Harnstoffderivate groß ist und noch größer die Zahl der zur Farbkondensation brauchbaren Aldehyde und ungesättigten Verbindungen aller Art, so glaube ich vermuten zu dürfen, daß die neue Methode vor beinahe unerschöpflichen Möglichkeiten steht, zumal auch die Reaktionstemperaturen der Schmelzen zu verschiedenartigen Produkten führen.

Wie bei der Herstellung der eingangs erwähnten Farbharze aus Resorzin, so kann man auch bei der Herstellung der Farbstoffe, statt der Allyl- und Acrylverbindungen auch solche Stoffgemische anwenden, die in der Schmelze diese Verbindungen geben, z. B. Glyzerin und Schwefelsäure oder schon Glyzerin allein.

Die Durchführung der neuen Farbstoffsynthesen ist, wie zwei Beispiele zeigen sollen, die denkbar einfachste.

1. Beispiel: 6 g Harnstoff und 4 g Zitronensäure werden im Porzellantiegel miteinander verschmolzen, und es wird die Temperatur der Schmelze auf 150—170° gebracht, so daß eine gelbe bis gelbbraune Schmelze entsteht. Dann wird auf 120° C abgekühlt, und es werden 2—4 ccm Allylchlorid in die Schmelze eingerührt. Es entsteht spontan ein blauer Farbstoff, der aus wässeriger Lösung (die Schmelze in nicht mehr als 25 ccm Wasser lösen) Kunstseide und Baumwolle in einem reinen Blau ausfärbt.

2. Beispiel: Zunächst genau wie im Beispiel 1 die Harnstoff—Zitronensäure-Schmelze herstellen, dann zugeben ein Gemisch von 4,5 cm Glyzerin + 0,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und mit der Temperatur auf 180—205° gehen. Die entstehende Farbschmelze in 25 ccm essigsaurem Wasser lösen und aus diesem Bad Wolle satt zitronengelb ausfärben. Der gelbe Farbstoff zeigt in verdünnter Lösung starke, grünliche Fluoreszenz.

Die Beispiele dieser Art lassen sich heute schon beinahe beliebig vermehren. Wir wollen uns aber nunmehr der verwandten Herstellung von synthetischen Klebstoffen zuwenden, die mit der Farbstoffherstellung direkt zusammenfällt, wenn wir in die obigen Harnstoff—Zitronensäure-Schmelzen in Portionen 1—2 g Hexamethylentetramin einbringen und die Schmelztemperaturen hernach bis gegen 200° C treiben. Nimmt man diese tiefdunkel gefärbten und übrigens auch gut färbenden Massen in wenig Wasser (z. B. in 5 ccm heißem Wasser) auf, so erhält man brauchbare Klebstoffe, bei denen aber die Farbe stört. Um diesem Mißstand abzuhelfen, habe ich die Zitronensäure durch eine andere Oxysäure, z. B. Salizylsäure ersetzt oder aber jede Säure weggelassen und dafür die Kondensationstemperatur wesentlich erhöht.

Der Sachverhalt wird am besten aus den folgenden Beispielen ersichtlich:

1. Beispiel mit Säure: 5 g Harnstoff und 3,5 g Salizylsäure werden im Porzellantiegel zusammengeschmolzen und die Temperatur auf ca. 180° gebracht. Dann gibt man dreimal 0,5 g Hexamethylentetramin zur Schmelze und erhöht nach jeder Zugabe die Temperatur auf ca. 180 bis 190° und zuletzt auf 190° C. Nach Abkühlung auf 120° gibt man 5 ccm Wasser zu, eventuell mehr, erhitzt und dampft zur gewünschten Klebstoffdicke ein.

2. Beispiel ohne Säure: 10 g Harnstoff einschmelzen (im Porzellantiegel) bei 130° C. 3 mal 1 g Hexamethylentetramin in die Schmelze geben und die Temperatur nach den Zugaben treiben: 1. auf 180—200°, 2. auf 190—210° und 3. auf 210—240°. Die so entstehende Schmelze in ca. 10 ccm Wasser aufnehmen und zur gewünschten Klebstoffdicke einkochen. Die wässerigen Lösungen dieser Schmelzen lösen in Wasser angequollene Eiweißstoffe leicht auf, z. B. Leim oder Kasein (1—2 g auf die obigen Schmelzungen) und bilden auf diese Weise Leimausstriche, die nach Zugabe von Formalin oder Formalin abspaltenden Stoffen in wasserunlösliche Filme übergehen. Wenn auch die theoretische Ausbeute dieser Arbeit noch gering ist, so ist sie vielleicht reich an Anregungen, und sie gibt vielleicht auch ein anschauliches Bild von dem Werdegang empirischer und zunächst von keiner Theorie belasteter Methoden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein bisher wenig bekanntes und nicht verwertetes Kongoharz (Prüm'sches Harz) beschrieben, das wegen seiner großen Billigkeit für Rostschutzanstriche in Betracht käme und das in Verbindung mit Kasein und anderen Harzen für Kaseinfarbanstriche und Kaseinlederappreturen verwertbar sein könnte.

2. Die Studien am Prüm'schen Harz führten zu vermutlich neuen Synthesen von Farbharzen aus Polyphenolen. Die Farbharzbildung scheint ihren Weg über Cumarin bzw. Oxycumarin zu nehmen. Die Verharzung selbst und die Farbbildung ist undurchsichtig.

3. Die bei der Herstellung der synthetischen Farbharze gewonnenen Erfahrungen wurden ohne theoretischen Zusammenhang auf Harnstoffkondensationsprozesse übertragen (Anwendung ähnlicher Schmelzkomponenten und Schmelztemperaturen), und es wurden auf diese Weise verschiedene neue Textilfarbstoffe und neue synthetische Klebstoffe gewonnen.

4. Das Beachtliche bei der Synthese der neuen Textilfarbstoffe, die offenbar kolloid und direkt verwandt mit den harzigen wasserlöslichen Klebstoffen sind, besteht darin, daß die Herstellung mit rein aliphatischen Verbindungen durchgeführt werden kann, und zwar auf der Basis der Reaktionsprodukte, welche in den Schmelzen von Harnstoff mit 1,2-Dikarbonsäuren bzw. Oxysäuren dieser Art entstehen.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Über den Aufbau der Eiweißmoleküle.

Von Friedrich Halle.

(Aus dem Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen a. Rh.)

„Was die sichtbare Faser im Garn, ist das unsichtbare Kettenmolekül in der Faser." Astbury.

In letzter Zeit ist besonders in England und Amerika eine größere Zahl von Arbeiten über die Struktur der Eiweißstoffe erschienen, die so wesentliche Fortschritte brachten, daß wir heute wenigstens in großen Zügen ein einigermaßen abgeschlossenes Bild vom Aufbau der Eiweißmoleküle entwerfen können[1]). Am wichtigsten sind die röntgenographischen Untersuchungen. Die Anwendung röntgenographischer Methoden auf organische Verbindungen und im besonderen auf hochmolekulare Stoffe läuft in erster Linie darauf hinaus, Abstände in molekularen Dimensionen festzustellen und die Richtungen, in denen sich solche Abstände erstrecken. Bei der Deutung der gefundenen Abstände stützt sich der Röntgenograph meist auf die Strukturformel der organischen Chemie. Die Abstände werden sinngemäß dieser Strukturformel zugeordnet, gewissermaßen anprobiert, bis alles ordentlich paßt, und das Resultat ist schließlich eine Ausmessung der Molekülstruktur, der Atomabstände und der Valenzwinkel, also im großen und ganzen eine Präzisierung dessen, was der Organiker oft schon weiß. Nur wenn Einkristalle vorliegen, lassen sich die Atomlagen grundsätzlich auch ohne Voraussetzungen bestimmen. Das ist aber bei den Hochmolekularen nicht der Fall.

[1]) Die modernste Darstellung des Themas ist die Zusammenfassung größtenteils eigener Arbeiten von Astbury (159); vgl. auch Crowfoot (171a). In deutscher Sprache geben Mark und Philipp (162) einen Überblick bis etwa 1935; vgl. auch Philipp (171), Valkó (169) und den Strukturbericht von Gottfried und Schossberger (174).

Bei der Strukturforschung der Eiweißstoffe mußte man also von einer organischen Formel ausgehen und wählte naturgemäß die, welche der Struktur der Eiweißstoffe vermutlich am nächsten kommt, die alte Polypeptidformel Emil Fischer's (175). Alles, was wir heute wissen, ist im Grunde weiter nichts als eine Weiterentwicklung dieser Formel.

Sämtliche Eiweißstoffe bestehen bekanntlich aus α-Aminosäuren, d. h. aus Karbonsäuren, die am ersten der Karboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom, dem α-Kohlenstoffatom, eine Aminogruppe tragen.

Durch Wasserentzug können die Aminosäuren, von denen in Fig. 1 einige aufgeführt sind, so miteinander verknüpft werden, daß Aminogruppe und Karboxylgruppe verschiedener Säuren ineinander greifen. Eine solche Kondensation, wie man sagt, läßt sich allerdings nicht direkt, sondern nur auf Umwegen erreichen und führt zu Polypeptiden, Ketten von Aminosäureresten. Eine Polypeptidkette besteht aus einer periodischen Wiederholung von NH·CHR·CO-Gruppen, wobei R als Abkürzung für die verschiedenen Schwänze der Aminosäuren dient, die gewissermaßen als Seitenketten an der tragenden Hauptkette hängen. Die Seitenketten können selbst wieder saure oder basische Gruppen enthalten oder auch Schwefel wie das Cystin, eine doppelte Aminosäure. Die Umkehrung der Kondensation ist die Reaktion mit Wasser, die Hydrolyse, bei der man wie auch bei der Hydrolyse von Eiweiß die Kettenbausteine, die α-Aminosäuren, erhält.

Bei diesem Strukturbild der Polypeptidkette ist die Eiweißforschung über zwei Jahrzehnte stehen geblieben, bis die röntgenographische Untersuchung an Faserproteinen den ersten Fortschritt brachte. Nach einigen mehr qualitativen Tastversuchen von Nishikawa und Ono (1), Scherrer (2, 3) und Herzog und

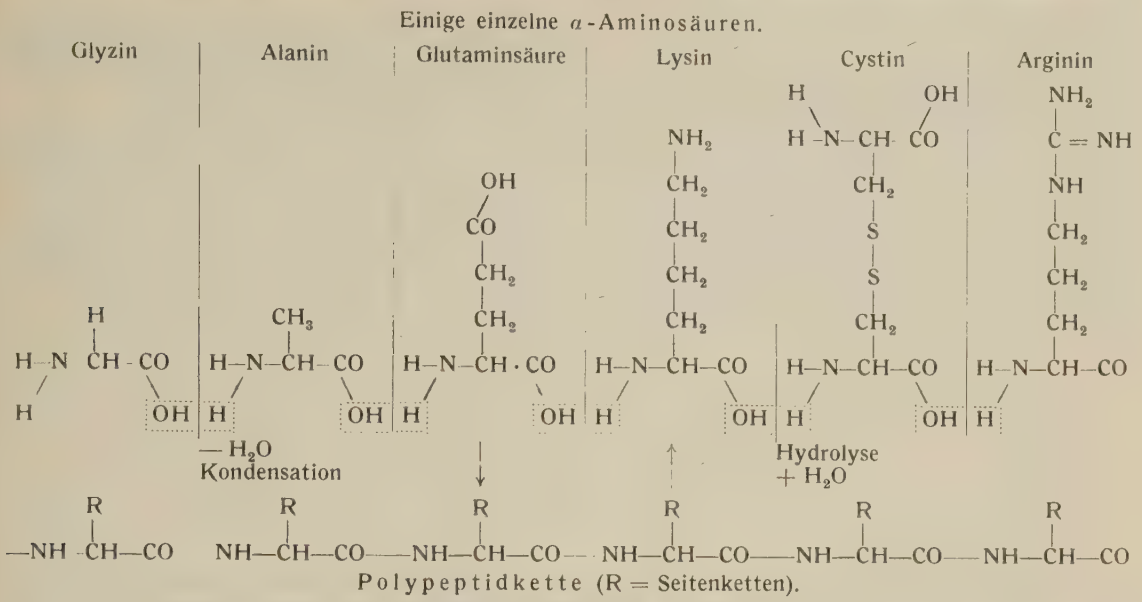


Fig. 1. Formelmäßige Verknüpfung einzelner α-Aminosäuren zur Polypeptidkette durch Kondensation und Zerfall der Polypeptidkette durch Hydrolyse in einzelne α-Aminosäuren.

Mitarbeitern (4—7, 9) begann Brill (8) schon vor 15 Jahren in quantitativer Richtung am Seidenfibroin, aber erst später konnten nach dem Anwachsen des röntgenographischen Tatsachenmaterials die Befunde von Meyer und Mark (32, 52) ausgenutzt werden.

Aus dem Röntgenbild des Seidenfibroins findet man einen Abstand von rund $3^1/_2$ Å längs des Fadens. Was hat dieser Abstand zu bedeuten? Nun, man kennt heute genau die Durchmesser und Valenzwinkel von Kohlenstoff- und Stickstoffatom, und wenn man sich aus den Atomen ein Modell der Peptidkette zusammensetzt, so findet man, daß die Länge der Aminosäuregruppe gerade $3^1/_2$ Å beträgt. Diese Übereinstimmung bedeutet, daß wir die Peptidformel Emil Fischer's räumlich schreiben können und daß die Hauptketten parallel längs des Fadens liegen müssen. Für das R der Seitenketten hat im Seidenfibroin, das hauptsächlich aus Glyzin und Alanin besteht, abwechselnd H und CH_3 zu stehen.

In Wirklichkeit wird nicht der einfache Abstand, sondern der doppelte gefunden, 7 Å, weil wir röntgenographisch nur die Abstände identischer Punkte finden, die periodisch wiederkehren, sogenannte Identitätsperioden. Die Periodizität des Ketten-„Musters" ist aber, wie man aus der Fig. 2 sieht, erst nach je zwei Aminosäureresten wiederhergestellt.

In den Einzelheiten ist das Eiweiß verschiedener Seidenarten mit Erfolg weiter studiert worden von Brill (13, 48, 53), Herzog und Jancke (25, 32a), Kratky (38) und Kuriyama (60), Goldschmidt und Mitarbeitern (45, 105), Trogus und Hess (93), Centola (144) und von einer Reihe Japanern (100, 101, 150, 157, 163a, 163b, 185); vgl. auch Münch (194). Trotz interessanter Einzelbefunde haben sich besondere allgemeinwichtige Gesichtspunkte für unsere summarische Betrachtung nicht ergeben.

Wie steht es nun mit anderen Eiweißfasern? Noch wichtiger als die Seide ist die Wolle, an der Ewles und Speakman (31, 39) schon kristalline Beschaffenheit feststellten. Der Hauptbestandteil der Wolle und aller Säugetierhaare sowie der Nägel, Hörner, Stacheln usw. ist das Keratin. Von anderen Faserproteinen sei nur das Kollagen, das Eiweiß der Sehnen, ferner das Myosin, das Eiweiß der Muskelfaser, genannt. Alle diese tierischen Fasern geben ganz verschiedene Faserdiagramme, wie man die Röntgenbilder von Fasern kurz bezeichnet. Im normalen Zustand lassen sie keinen Abstand von $3^1/_2$ Å erkennen, wie man erwarten sollte, wenn sie aus Polypetidketten bestünden. Diese regellose Mannigfaltigkeit war zunächst ein Hindernis der Strukturforschung bis zu einer Entdeckung von Astbury, die den

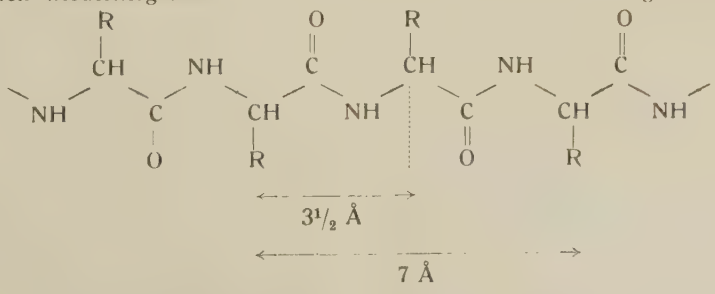


Fig. 2. Räumliche Formel der Polypeptidkette.

zweiten großen Fortschritt brachte (44, 58, 62, 76, 88, 90, 103).

Haar wird durch Behandlung mit Wasser schon in der Kälte elastisch im Gegensatz zur praktisch unelastischen Seide, es ist dann reversibel dehnbar bis etwa zur doppelten Länge. Dadurch unterscheiden sich Wolle und Seide wesentlich. Astbury fand nun, daß Haar im gedehnten Zustand ein anderes Röntgenbild gibt, und zwar eines ähnlich der Seide, das auch den Abstand von $3^1/_2$ Å zeigt. Durch das Dehnen ist das Keratin also in seiner Struktur dem Seidenfibroin ähnlich geworden, der wichtige Abstand von $3^1/_2$ Å ist derselbe in beiden Eiweißstoffen. Astbury nannte das gedehnte Keratin β-Keratin zum Unterschied vom normalen α-Keratin, das ein anderes typisches Röntgenbild gibt. Der Übergang von α in β ist in Gegenwart von Feuchtigkeit vollständig reversibel. Beim Entspannen des β-Keratins kontrahiert es zur α-Form. Da bei dieser Umwandlung sich die Struktur und die molekularen Abstände ändern, wie die Röntgenbilder zeigen, darf man schließen, daß diese große Elastizität ihren Sitz in den großen Eiweißmolekülen hat. Im gestreckten β-Keratin mit dem Abstand $3^1/_2$ Å muß eine gerade Kette vorliegen wie im Seidenfibroin (vgl. Fig. 2), im normalen α-Keratin dagegen wird die Kette irgendwie kontrahiert, zusammengeschoben oder eingefaltet sein. Astbury formulierte die Einfaltung, wie es in Fig. 3 rechts dargestellt ist.

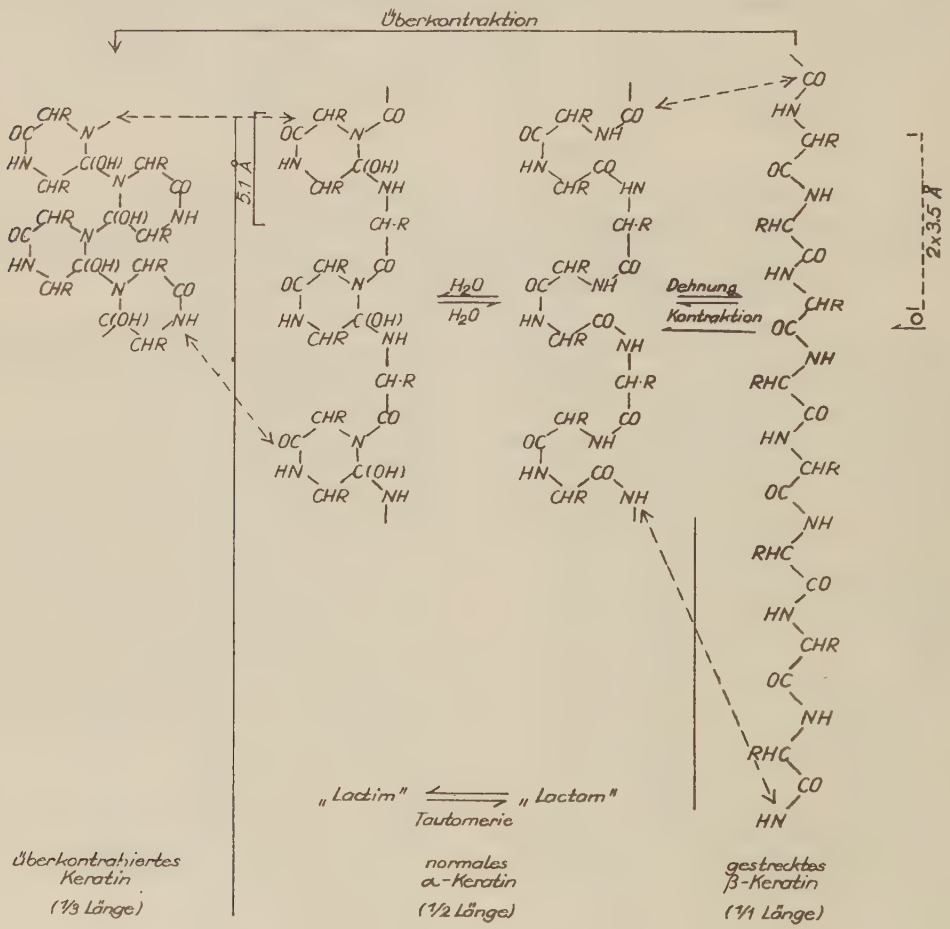


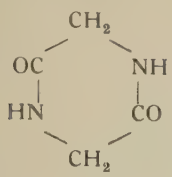
Fig. 3. Die verschiedenen Konfigurationen der Polypeptidkette beim Keratin nach Astbury.

Für die wegen der Drehbarkeit der Valenzen ohne weiteres mögliche Formulierung sprechen zunächst zwei Gründe: 1. ist der Abstand in der Längsrichtung der kontrahierten Form genau gleich der Zusammenrechnung der betreffenden Atomabstände, 2. entspricht die größtmögliche Verlängerung im Molekülmodell genau der größtmöglichen Dehnung des Haares. Beim Auseinanderziehen der gefalteten Form wird, wie man an einem Modell demonstrieren kann, das Molekül etwa doppelt so lang.

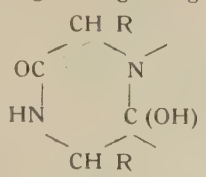
Diese an sich ältere Vorstellung wurde neuerdings weiter vertieft. Die Kontraktion hat, wie man sich vorstellen muß, ihren Grund in der Anziehung zwischen Karbonyl- und Imidogruppen, zwischen CO und NH. In der gefalteten Form kommen sich aber diese beiden Gruppen so nahe, daß sie sich berühren und miteinander in Wechselwirkung treten müssen.

Astbury nimmt nun nach einem Vorschlag von Frank an (148, 149, 151), daß sich das Wasserstoffatom der Imidogruppe (NH) umlagert an das Sauerstoffatom des Karbonyls (CO), wobei ein Ring ähnlich dem Diketopiperazin entsteht, ein Pseudo-diketo-

piperazin. Diese Umwandlung, die in Fig. 3 Mitte dargestellt ist, ähnelt dem Wechsel zwischen Lactam- und Lactim-Form, wie er dem Organiker geläufig ist.



Diketopiperazinring



Pseudo-diketopiperazinring im α-Keratin

Das Wasser spielt hierbei eine große Rolle. Es wirkt wie ein innermolekulares Schmiermittel. Nur in Gegenwart von Wasser kann die Lactim-Form in die Lactam-Form übergehen und nur dann das α-Keratin zur geraden β-Keratin-Kette ausgestreckt werden.

Die Dehnung des Haares in kaltem Wasser ist beliebig reversibel, wenn man das Haar aber in Dampf dehnt oder in alkalischer Lösung und lange genug gespannt hält, so wird die Dehnung bleibend fixiert, das Haar kontrahiert sich beim Entspannen nicht mehr. Bevor diese bleibende Dehnung eintritt, ist das Haar eine Zeitlang in einem besonderen Zustand, und wenn man es im richtigen Zeitpunkt entspannt, kontrahiert es sich nicht nur bis zur Ausgangslänge, sondern noch darüber hinaus in die sogenannte überkontrahierte Form (109). Die Formulierung einer lactimähnlichen Umlagerung war insofern ein weiterer Fortschritt, als man mit ihrer Hilfe auch diese Überkontraktion verstehen konnte. Das Keratinmolekül faltet sich einfach noch weiter zusammen, wie es in Fig. 3 links dargestellt ist.

Wir haben also drei stereoisomere Konfigurationen des Keratins, das gestreckte β-Keratin, das normale α-Keratin von der halben Länge und das überkontrahierte Keratin von $^1/_3$ der Länge der gestreckten Kette (vgl. Fig. 3).

Dieser Dehnungsmechanismus ist recht merkwürdig. Warum macht die Kontraktion einmal in der α-Form Halt, um ein andermal darüber hinauszugehen? Speakman (180, 181, 183, 203, 206, 208) hat diesen Mechanismus in umfangreichen Arbeiten aufgeklärt. Zum Verständnis muß man die Seitenketten heranziehen. Die Seitenketten tragen selbst wieder teils saure Karboxylgruppen, teils basische Aminogruppen, und deshalb können Seitenketten benachbarter Moleküle Salzbindungen miteinander eingehen, die gewissermaßen zwischen den Hauptketten Brücken schlagen. Außerdem enthält gerade das Keratin noch die schwefelhaltige Doppel-Aminosäure, das Cystin, das an beiden Enden in benachbarte Hauptketten eintreten und Schwefelbrücken bilden kann, wie folgendes Schema zeigt (Fig. 4).

Die Seitenketten sind etwa vorzustellen wie Sprossen einer Leiter, deren Holme die Hauptketten sind. Diese Brücken- oder Querverbindungen werden bei der Dehnung zum Teil mitgespannt und durch Dampf oder Reagenzien gesprengt, und zwar um so leichter, je mehr sie gespannt sind. Die Reaktionsfähigkeit der Haare oder der Wolle ist spannungsabhängig. Die bleibende Dehnung durch Dampf oder Alkali wird in zwei Reaktionsstufen erreicht (R bezeichnet hier die Hauptketten, die man sich senkrecht zur Papierebene verlaufend zu denken hat):

I. $R—S—S—R + H_2O \rightarrow R—SH + R—S—OH$
II. $R—S—OH + R—NH_2 \rightarrow R—S—NH—R + H_2O$.

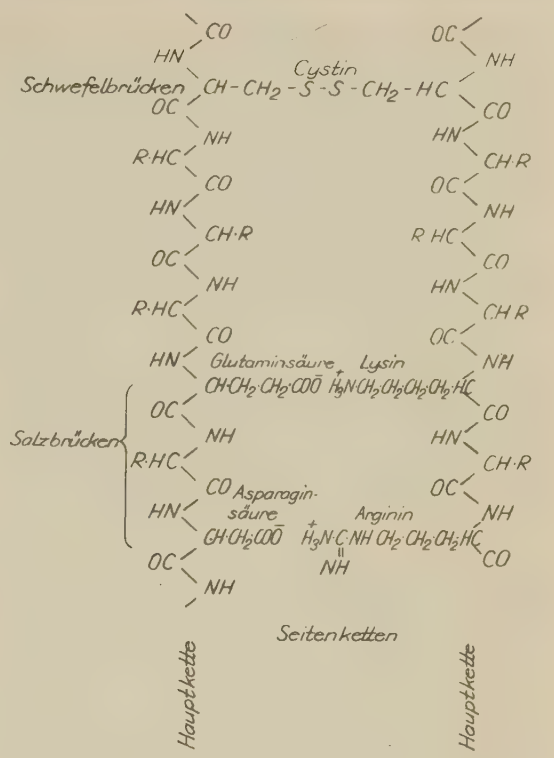


Fig. 4. Brückenbindungen im Keratin nach Astbury und Speakman.

Erste Reaktion ist eine Hydrolyse. Die Seitenketten sind jetzt gesprengt, und wenn man entspannt, schnurren die Hauptketten, durch keine Querverbindungen gehindert, zur überkontrahierten Form zusammen. Hält man das Haar aber weiter gespannt, so entstehen durch Reaktion der Hydrolyseprodukte neue Brückenbindungen, die spannungsfrei sind. Die Dehnung ist jetzt fixiert, es ist eine bleibende Verformung eingetreten. Speakman (199, 200) hat diese Schlüsse im einzelnen begründet durch Untersuchung der Zug-Dehnungskurven in Abhängigkeit vom p_H und von der Entfernung bestimmter Gruppen. Näher kann hier nicht auf diese Einzelheiten eingegangen werden, aber es ist vielleicht wert zu erwähnen, daß uns diese besonderen intramolekularen Reaktionen im festen Zustand auch aus dem täglichen Leben bekannt sind. Die Dauerwellen unserer Damen sind durch Dampfbehandlung in den Zustand bleibender Dehnung versetzt, d. h. durch eine Hydrolyse ursprünglicher und Bildung neuer Seitenketten zwischen den Hauptpolypeptidketten. Daß man Wolle, wie die Hausfrau weiß, nicht mit Seife und Soda waschen soll und nicht am Ofen trocknen darf, weil die Gewebe sonst einlaufen, hat seinen Grund in der Vermeidung der Seitenkettenhydrolyse. Auch für die Herstellung kosmetischer Enthaarungsmittel geben diese Arbeiten nach Koeune (209) gewisse Anhaltspunkte. Der Einfluß von Elektrolyten auf Wolle ist röntgenographisch von Wilson und Gordon (106) studiert worden, die Orientierung von Wollezellen im elektrischen Feld von Woods (142). Es ist natürlich kein Zufall, daß fast alle diese Untersuchungen in England, dem Lande der Wolle, am Textilforschungsinstitut in Leeds aus-

geführt wurden, und tatsächlich hat die dortige Kammgarnindustrie beträchtlichen Nutzen aus den neuen Ergebnissen gezogen, weil dort die Behandlung mit Reagenzien sowie Streckungs- und Schrumpfungsfragen eine große Rolle spielen. β-Keratin ist in der Wolle-Industrie zum Begriff geworden, und wie hoch man diese Untersuchungen dort veranschlagt, zeigt sich darin, daß man Astbury mit seiner Faltungsidee den Kekulé der Eiweißchemie genannt hat.

Abgelehnt werden die Auffassungen von Astbury und Speakman durch Harrison (166, 174a), der die elastischen Eigenschaften des Haares aus der Netzwerkstruktur seiner äußeren Hülle herleiten und die röntgenographisch beobachteten strukturellen Änderungen der inneren Haarsubstanz nicht als Faltung, sondern als Verschiebung der Kettenmoleküle deuten will. Doch ließen sich die der Faltungstheorie zugrunde liegenden elastischen Erscheinungen auch an isolierten inneren Keratinschichten (Horn usw.) beobachten, und überdies vermag die Theorie verwickelte Befunde an anderen Eiweißstoffen einheitlich zu erklären, wie im folgenden noch ausgeführt wird.

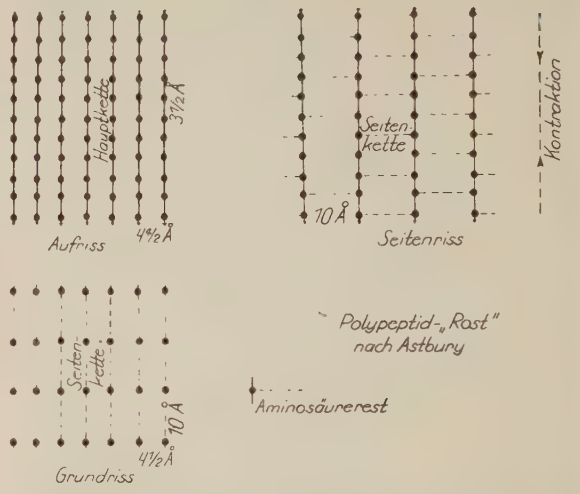


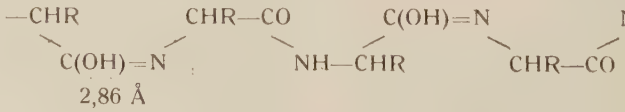
Fig. 5. Schematische Projektionen der Kristallstruktur von Faserproteinen in der gestreckten β-Form.

Bis jetzt haben wir vorwiegend das einzelne Molekül betrachtet. Da es sich aber um Untersuchungen im festen kristallinen Zustand handelt, erfährt man aus dem Röntgenbild nicht nur die Abstände im Molekül, d. h. etwas über die Anordnung der Atome im Molekül, die Molekülstruktur, sondern auch Abstände von Molekül zu Molekül, d. h. etwas über die Anordnung der Moleküle zueinander, die Kristallstruktur. Man findet nun bei allen Faserproteinen mit Ausnahme des Seidenfibroins, das keine längeren Seitenketten hat, zwei Abstände der langen Kettenmoleküle: einen Abstand von $4^1/_2$ Å, welcher der Dicke einer Hauptkette entspricht und genau im rechten Winkel dazu einen Abstand von rund 10 Å, welcher der durchschnittlichen Länge der Seitenketten gleicht. Am besten überblickt man die Kristallstruktur an einem Schema (111, 117, 126, 136, 151) [Fig. 5].

Die einzelnen Aminosäuregruppen sind hier durch Punkte dargestellt, die zu den Hauptketten verknüpft sind. Diese starren Ketten liegen aller $4^1/_2$ Å nebeneinander, sie sind mit anderen Worten $4^1/_2$ Å dick. Senkrecht dazu sind sie durch Seitenketten von einer Durchschnittslänge von 10 Å zu einer Art zweidimensionalem Netz verknüpft, zu einem Gitter-„Rost". Bei der Kontraktion dieser gestreckten β-Form wird der ganze Rost etwa wie ein Tuch zusammengeschoben oder -gefaltet in Richtung der Hauptketten, wobei der mittlere Seitenkettenabstand erhalten bleibt. Dieses Modell des Keratins, das heute das strukturell am besten bekannte Eiweiß ist, hat sich nun an anderen Proteinen ganz allgemein bewährt. Der Fähigkeit der Eiweißfaser zur Kontraktion begegnen wir besonders augenfällig beim Muskel, dessen Erforschung von Herzog und Jancke (22), J. H. Clark (18, 28), Meyer (37, 42), Weber (41) und vor allem von Boehm (43, 71, 89) in Angriff genommen wurde. Astbury und Dickinson (129, 146) konnten an dem isolierten Gerüsteiweiß des Muskels, dem Myosin, zeigen, daß die Kontraktion des Muskels eine Überkontraktion der Peptidkette ist. Es gelang ihnen, die Kontraktion am Myosinpräparat, am künstlichen Muskel, sowie am natürlichen Muskel (132) röntgenographisch zu verfolgen und das Muskeleiweiß zur gestreckten β-Form auszuziehen. Das Muskeleiweiß enthält fast keinen Schwefel, also keine Cystinbrückenbindungen, und deswegen ist die Kontraktion nicht behindert, während beim Keratin erst die Schwefelbrücken gespalten sein müssen, ehe es soweit kontrahieren kann. Das Keratin mit seinen Schwefelbrücken ist quasi vulkanisiertes Muskeleiweiß. Im äußeren Haarkleid sondert der tierische Organismus Fasern derselben Grundstruktur in verfestigter Form ab, wie er sie im Innern in beweglicherer Form zum Aufbau des Bewegungsapparates verwendet.

Das Kollagen, das Eiweiß der Bindegewebe, nimmt unter den Faserproteinen eine Sonderstellung ein. Hier begegnen wir nicht dem periodischen Ab-

Kollagen



Kautschuk

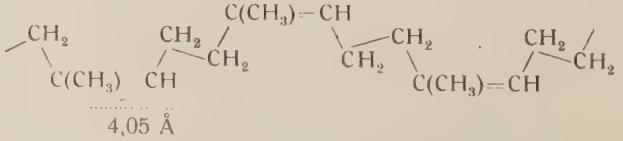


Fig. 6. Cis-Konfiguration bei Kollagen und Kautschuk.

stand von $3^1/_2$ Å, auch nicht beim Dehnen. Statt dessen finden wir einen Abstand längs der Faser von 2,84 bis 2,86 Å (81, 104), der bisher nicht erklärt werden konnte. Nimmt man aber an, daß hier eine teilweise Umlagerung des Wasserstoffs von der NH-Gruppe zur CO-Gruppe innerhalb des Moleküls erfolgt, so entsteht, wie Fig. 6 zeigt, dabei eine Doppelbindung, und es sind nun wie z. B. auch beim Kautschuk Cis- und Trans-Konfigurationen möglich. Für die Cis-Form findet man durch Addition der Valenzwinkel und Atomabstände etwa 2,86 Å. Das stimmt so gut mit dem gefundenen Wert überein, daß dieser wannenförmige Kettentyp, wie er ähnlich im Kautschuk vorliegt, nach Astbury (159) auch für die elastische Sehne und die Gelatine sehr wahrscheinlich wird. Die Zickzackkette der übrigen Eiweißstoffe entspricht dagegen der Trans-Form.

Im übrigen sind Kollagen (bzw. Sehnen und Bindegewebe) und Gelatine wegen ihrer technischen Bedeutung für die Leder- und Leimfabrikation und wegen des wissenschaftlichen Interesses z. B. an Quellungsfragen sehr oft röntgenographisch bearbeitet worden, schon von Herzog (11, 26) und Jancke (21, 63), J. H. Clark (29) und besonders von Katz und Mitarbeitern (12, 14, 15, 20, 23, 27, 66, 69, 73, 84), ferner von Heringa und Kolkmeyer (16, 17), Krishnamurti (34), Gerngross und Mitarbeitern (36, 47, 50, 87), Herrmann und Mitarbeitern (49, 55—57), Trillat (40, 77, 78), Halla und Tandler (61, 72), Sheppard und Houck (83), Chesley und Mitarbeitern (75), Küntzel und Prakke (110), vgl. auch (213), Thuau (92), Hess und Trogus (94), G. L. Clark und Mitarbeiter (113, 152), Wyckoff und Mitarbeiter (138, 153). Im einzelnen ist die Struktur noch nicht geklärt, so daß wir uns vom generellen Standpunkt aus mit diesen Hinweisen begnügen können. Bei der Härtung von Gelatine und anderen Eiweißstoffen mit Formaldehyd tritt, wie Clark und Shenk (163d) röntgenographisch nachweisen, eine chemische Reaktion ein.

Das Eiweiß des elastischen Gewebes, das sogenannte Elastin, gibt ein ähnliches Röntgenbild wie das Kollagen, vgl. J. H. Clark (29), Gräper (64), Nähring (65) und Kolpak (112, 139). Ebenso wie Kollagen verhalten sich Elastoidinfäden vom Hai (133, 164). Auch andere Gerüsteiweiße z. B. in Nerven usw. sind als kristallin erkannt worden (10, 91, 102, 124, 127, 135).

Hervorgehoben sei, daß man das Eiweiß des Blutplasmas, das Fibrin, in Faserform gerinnen lassen kann und daß Katz und de Rooy (98, 99) auch bei diesem Faserprotein den periodischen Abstand der gestreckten Polypeptidkette von rund $2 \times 3^1/_2$ Å längs der Faser fanden.

Es soll nicht vergessen werden, daß die Eiweißfasern neben den der röntgenographischen Erforschung zugänglichen Kristalliten beträchtliche Mengen amorpher Anteile enthalten. Die Tatsache der Existenz ungeordnet durcheinander liegender Moleküle dürfte aber nichts Wesentliches am Bilde des Aufbaues der Eiweißmoleküle selbst ändern, wie man es aus den geordneten Teilen gewinnt. Der Struktur aller tierischen Eiweißfasern: des Fibroins, des Keratins, des Myosins und des Kollagens liegt als Gerüst die gleiche Polypeptidkette zugrunde, die infolge ihrer Beweglichkeit verschiedene Konfigurationen annehmen kann. Diese konfigurative Beweglichkeit steht im Zusammenhang mit der Beweglichkeit unserer Muskeln und Glieder, kurzum mit der Beweglichkeit des lebenden Organismus.

Bisher war von den Faserproteinen[2]) die Rede; wie sieht nun der Aufbau der nicht faserförmigen löslichen Eiweißstoffe aus, die als Träger alles Lebens den Biologen viel mehr interessieren? Eine ganze Reihe dieser Proteine kann ja zur Kristallisation gebracht werden. Die verschiedenen Eiweißkristalle gaben aber zunächst ein stets gleiches, recht inhaltsloses Röntgenbild ähnlich amorphen Körpern. Die Situation war gerade umgekehrt wie bei den Faserproteinen: dort zunächst eine große Mannigfaltigkeit der Faserdiagramme ohne einheitlichen Gesichtspunkt, hier ein stereotypes Eiweißdiagramm mit zwei diffusen Ringen ohne jede Spezifität. Erst neuerdings erkannte man, daß die Kristalle löslicher Eiweißstoffe außerordentlich luftempfindlich sind. Sie enthalten viel Kristallwasser und beginnen an der Luft sofort zu trocknen und mit dem Wasser auch ihre Kristallstruktur zu verlieren. Nur feucht unter Mutterlauge sind sie stabil und geben in feuchtem Zustand ganz spezifische Kristallröntgendiagramme.

Tabelle

der im natürlichen Zustand nicht-faserförmiger, sog. kugelförmiger, löslicher und kristallisierbarer Eiweißstoffe, soweit sie röntgenographisch untersucht sind.

Enzyme:	
Pepsin	Bernal u. Mitarb. (114), Fankuchen (120), Crowfoot (131), vgl. (182), Astbury u. Lomax (119, 133).
Urease	Fankuchen (120).
Trypsin	Astbury u. Lomax (119, 133).
Chymotrypsinogen	Corey u. Wyckoff (147).
Hormone:	
Insulin	George (33), Clark u. Corrigan (80), Crowfoot (131, 173).
Prolactin (?)	White u. Mitarb. (173a).
Samenglobuline:	
Edestin (Hanf)	George (33), Wyckoff u. Corey (130), Astbury u. Mitarb. (119, 133). Bailey (160a).
Excelsin (Paranüsse)	Wyckoff u. Corey (130), Astbury u. Mitarb. (140).
Zein (Mais)	Astbury u. Lomax (119, 133)
Tabaksamenglobulin, Kürbiskernglobulin	Astbury u. Mitarb. (119, 133, 140)

[2]) Zusammenfassende allgemeine Betrachtungen größtenteils nur über ältere röntgenographische Arbeiten an Eiweißfasern finden sich außer in den schon angeführten Veröffentlichungen in folgenden Abhandlungen oder Büchern: G. L. Clark (24, 74), Herzog und Mitarbeiter (30, 51), Meyer (35, 54, 79), Schiebold (85), Astbury (95, 107, 108, 128) und Speakman (121), Randall (115), Worschitz (116), Brill (118), Katz (122), Schmidt (122a), Halle (125), Saechtling (134), von Herman (141), Sponsler und Dore (160), Biermann (163).

Albumine:	
Eieralbumin	Ott (19), Miller u. Mitarb. (82), Astbury u. Mitarb. 119, 133, 140), Clark und Shenk (163c).
Serumalbumin	Astbury u. Lomax (119, 133).
Verschiedene:	
Hämoglobine	George (33), Wyckoff u. Corey (130) Clark u. Shenk (163c).
Oxyhämoglobine . .	
Kohlenoxydhämoglob.	
Casein	Astbury u. Lomax (119, 133)
Bence-Jones-Protein .	Magnus-Levy u. Mitarb. (143).
Ascaridin	Champetier u. Fauré-Frémiet (170).

In der Tabelle sind die bis jetzt röntgenographisch untersuchten kristallisierten löslichen Eiweißstoffe verzeichnet; von Pepsin und Insulin haben Bernal bzw. Crowfoot sogar Einkristallröntgendiagramme erhalten, die besonders eingehende Aussagen zulassen, von den übrigen kennt man nur Debye-Scherrer-Diagramme. Die kristallinen Hämoglobine der verschiedenen Tierarten geben verschiedene charakteristische Röntgendiagramme, während ihre Pigmentkomponenten röntgenographisch identisch sind. Die Struktur der Eiweißkomponente ist also für jede Tierart spezifisch. Aus Röntgenbildern all dieser kristallinen Eiweißstoffe findet man nun aber keinesfalls Abstände, wie sie Polypeptidketten zugehören; die Moleküle, die das Kristallgitter aufbauen, erscheinen vielmehr kugelförmig, etwa mit einem Durchmesser von 40 Å. Auch nach den Molekulargewichtsbestimmungen von Svedberg (179, 187, 188) müssen die Moleküle der löslichen Eiweißstoffe Kugelgestalt besitzen.

Dieser interessante Dualismus von löslichen kugelförmigen und unlöslichen faserförmigen Eiweißstoffen wirft die Frage auf, ob zwischen beiden nicht irgendwelche strukturelle Zusammenhänge bestehen. Das ist tatsächlich der Fall. Die Zusammenhänge ergeben sich bei der röntgenographischen Untersuchung der Denaturierung (133, 140, 145, 159, 160a, 163e), die uns gleichzeitig einen tieferen Einblick in diesen noch nicht ganz verstandenen Vorgang gewinnen läßt [vgl. dazu auch Clark und Shenk (163c) und besonders Mirsky und Pauling (204)]. Denaturierung ist eine Veränderung des natürlichen Eiweißes, bei der vor allem die Löslichkeit absinkt und die meist zur Ausflockung oder Koagulation führt. Eine Denaturierung tritt ein bei Zugabe von Reagenzien, besonders beim Erhitzen, z. B. beim Kochen eines Eies oder auch schon beim Trocknen von Eiweiß. Sie ist im allgemeinen irreversibel. Röntgenographisch äußert sich die Denaturierung in einem Verschwinden der Kristallstruktur schon beim Trocknen und erst recht beim Erhitzen der Eiweißkristalle. Man erhält dann anstatt der Kristalldiagramme, wie schon oben erwähnt, ein fast amorphes Röntgenbild, aus dem man nur zwei Abstände von $4^1/_2$ und 10 Å ersehen kann. Das sind aber gerade die beiden unter rechtem Winkel zueinander stehenden seitlichen Abstände der Polypeptidketten. Außerdem sind die denaturierten Eiweißstoffe elastisch. Astbury vermutete deshalb, daß auch hier Kettenmoleküle vorliegen und konnte diese Hypothese kürzlich glänzend bestätigen. Beim Dehnen von denaturiertem Edestin und Eieralbumin erhielt er auch das für die langgestreckte Polypeptidkette typische Röntgenbild des β-Keratins (140). Dieser Übergang von offenbar ungeordneten, wirr verknäuelten Ketten zu langgestreckten parallelisierten Ketten durch Dehnung ist ganz analog dem Verhalten des Kautschuks, der ungedehnt ein amorphes Röntgenbild gibt, von einem chaotischen Durcheinander der Moleküle und gedehnt ein Kristallröntgendiagramm, das auf eine Struktur aus langen parallelen Ketten zurückgeht.

Die Röntgenbefunde am löslichen Eiweiß bedeuten, daß in den feuchten kristallwasserhaltigen Kristallen die Kettenmoleküle des Eiweißes unter Einschluß des Wassers durch Einfaltung zu einer komplizierten kugelähnlichen Struktur gelagert sind, die so subtil ist, daß sie schon beim Trocknen an der Luft durch Verlust des Wassers unter sogenannter Denaturierung verloren geht. An Stelle der subtilen Kugelstruktur hat man jetzt wirr durcheinander liegende Ketten, die koagulieren und sich strecken und parallelisieren lassen zu einer kristallinen Faserstruktur. Die Faserproteine sind demnach denaturierte Proteine. Alle Eiweißmoleküle sind im Grunde faserförmig und können in gestreckte Kettenmoleküle übergeführt werden. Die letzten Endes vorzugsweise längliche Gestalt der Eiweißmoleküle paßt nach Bragg (96, 97) offenbar (ebenso wie die der Zellulosemoleküle) zu den in bevorzugten Richtungen wachsenden und wirkenden lebendigen Organismen und Organen, deren Äußerungen auf Grund kugeliger Moleküle schwer vorstellbar wären. Die faserförmige Natur der Eiweißmoleküle bedeutet für die Faserstoffindustrie: jedes Eiweiß kann prinzipiell in Faserform gebracht werden, wie es ja z. B. die Italiener mit der Kaseinwolle auch technisch verwirklicht haben, vgl. z. B. Grafe (196).

Zum Problem des Übergangs kugelförmiger in faserige Proteine sei nur erwähnt, daß das Keratin der Vögel und Reptilien sich wesentlich vom Säugetierkeratin unterscheidet. Das Federkeratin gibt das inhaltsreichste Röntgenbild aller Eiweißkörper überhaupt und entspricht einer Überlagerung von kugelförmiger und faserförmiger Molekülstruktur, worin ein Rest der Genese dieser Faser erblickt werden kann (86, 126, 159).

Eine besondere Gruppe löslicher Eiweißstoffe bilden die neuerdings in kristalliner Form erhaltenen Virusproteine, z. B. das Virus der Mosaikkrankheit des Tabaks, verschiedene Virusarten der Gurke und anderer Pflanzen. Die Viruskristalle geben charakteristische Röntgenbilder; Wyckoff und Corey (155, 156) erhielten Debye-Scherrer-Diagramme. In Zusammenarbeit mit Biologen gelang es Bernal und Fankuchen (158, 168); [vgl. auch Bragg (167)], die Virusteilchen durch Strömung ähnlich zu orientieren wie die Kristallite in Fasern und auf diese Weise Faserdiagramme zu erhalten, die weitergehende Aussagen gestatten. Es ergab sich, daß die Viruskristalle keine echten Kristalle mit dreidimensionaler Gitterausbildung sind, sondern flüssige Kristalle oder Parakristalle besonderer Art aus langgestreckten Molekülen, die nur zweidimensional in der Querrichtung vollkommen gittermäßig geordnet sind. Die Viruskristallbreie können Gele bilden und quellen innerkristallin, wobei röntgenographisch ein Anwachsen der Gitterabstände von beispielsweise 150 bis etwa 400 Å beobachtet werden kann. Bei Gelatine betragen analoge Änderungen der Gitterdimensionen bei der Quellung nur 11—17 Å. Über die molekulare Struktur der Virusproteine läßt sich noch nichts bestimmtes angeben, doch können die verschiedenen Arten röntgenographisch unterschieden und vielleicht klassi-

fiziert werden. Die Virusproteine sind gewissermaßen kristallisierte Krankheiten, man kann sie umkristallisieren, ohne daß sie ihre Fähigkeit verlieren, Infektionen hervorzurufen und sich selbst zu vermehren. Sie stehen an der Grenze zwischen lebender und toter Materie. Die spezifische Kristallnatur scheint aber zu beweisen, daß es sich nicht um submikroskopische Organismen, sondern um definierte chemische Verbindungen handelt, denn kristalline Lebewesen oder lebende Kristalle bzw. Parakristalle sind kaum denkbar, da Leben an Stoffwechsel gebunden ist (172, 217).

Schließlich ist noch festzustellen, daß in letzter Zeit von Clark (137) und von Wyckoff (130, 147) und deren Mitarbeitern und anderen eine Reihe recht großer Abstände längs der Fasern gefunden wurde, die nicht nur kleine Vielfache von $3^1/_2$ Å, sondern das 10-, 20- bis 100fache dieses Abstandes betragen, also bis über 300 Å, z. B. bei Kollagen und Keratinen. Das beweist, daß erst nach einer sehr großen Anzahl von Aminosäuren der feinere Bau längs der Kette exakt wiederholt wird, daß erst nach großen Perioden wieder eine identische Seitenkette steht. Während also das Gerüst für alle Faserproteine die gleiche Hauptkette ist, ergibt sich die Periodizität, in der sich die verschiedenen Seitenketten wiederholen, als charakteristisch verschieden für die einzelnen Faserproteine, z. B. unterschiedlich für Menschenhaar und Stachelschweinborsten.

Die röntgenographischen Strukturuntersuchungen von Aminosäuren von Hengstenberg und Lenel (68), von Kitaygorodski (154) sowie von Bernal (70) haben die Strukturforschung am Eiweiß bisher nicht wesentlich fördern können, ebensowenig haben Untersuchungen an Polypeptiden von Lenel (59) und von Meyer und Go (123) klare Parallelen zu den Befunden am Eiweiß erbracht, doch scheint nach den letztgenannten Autoren auch bei den synthetischen Polypeptiden eine Struktur aus parallelen Ketten vorzuliegen. Immerhin dürfte der tiefere Einblick, den wir jetzt in das Strukturgerüst der natürlichen Eiweißstoffe gewonnen haben, erneut zu dem alten Problem der Synthese, wenn nicht von Eiweiß selbst, so doch von eiweißähnlichen Stoffen bzw. Faserstoffen anregen.

Die Röntgenbefunde werden auch durch andere Methoden bestätigt und ergänzt, z. B. durch Messungen an Filmen. Wie Öle, Fettsäuren oder Seifen breiten sich auch Proteine, z. B. Eieralbumin oder Pepsin, auf Wasser in monomolekularen Filmen aus, und man kann messen, welche Fläche eine bestimmte Gewichtsmenge Eiweiß als Monofilm einnimmt. Solche Messungen sind von Gorter und Mitarbeitern (176—178, 184, 186, 189, 190), auch von Fourt und Perley (193), Ter Horst (195), Langmuir und Mitarbeitern (211) und Neurath (212) ausgeführt worden. Da man auch das Molekulargewicht durch chemische Analyse kennt, kann man leicht berechnen, wie groß die Fläche pro Molekül im Monofilm ist. Diese Fläche, d. h. der Molekülquerschnitt, stimmt mit den röntgenographisch gefundenen Dimensionen gut überein, wenn man annimmt, daß eine Lage von Aminosäureketten auf der Oberfläche schwimmt und die Seitenketten in das Wasser tauchen. Die Monofilme sind aus Kugelmolekülen oder annähernd kugelförmigen Molekülen hervorgegangen, und man kann nun auch Betrachtungen über die Kugelmoleküle anstellen etwa für ein Einheitsmolekül vom Molekulargewicht 36000, wie es Svedberg (67, 179, 187, 188, 210) fand und das nach Crowfoot's Einkristalldiagrammen von Insulin und Pepsin etwa einen Durchmesser von 40 Å hat. Dabei muß man auch die Dichte berücksichtigen, die bemerkenswerterweise bei den kugelförmigen Eiweißstoffen ungefähr genau so groß ist wie bei den faserförmigen, rund 1,3. Das Einheitskugelmolekül wird demnach keine Hohlkugel mit einem Monofilm als Oberfläche sein, weil die Dichte sonst kleiner sein müßte. Man kommt vielmehr zu dem Ergebnis, daß es etwa aus vier runden Scheiben, aus vier Lagen von Aminosäureresten, vom Durchmesser 40 Å, aufgebaut sein könnte, die im Abstand von 10 Å, der Länge der Seitenketten, übereinanderliegen. Beim Spreiten auf Wasser trennen sich die vier Schichten und rutschen auf die Wasseroberfläche. Solch eine Schichtenstruktur des Kugelmoleküls würde im Einklang stehen mit der gefundenen Dichte, dem Molekulargewicht, den Filmdaten und den röntgenographisch gefundenen Abständen (145, 159).

Zu einer ähnlichen Struktur für kugelförmige Eiweißmoleküle kommt Fräulein Wrinch rein auf Grund von Überlegungen, während Astbury von experimentellen röntgenographischen und anderen physikalischen und chemischen Daten ausging und sie umfassend deuten konnte. Die Überlegungen von Wrinch haben allerdings nur die Bedeutung einer Arbeitshypothese, deren experimentelle Prüfung gerade erst begonnen hat und die sich bisher als fruchtbar erwies. Sie entwickelt etwa folgende Gedanken (197, 201):

Die Proteine zeigen trotz der verschiedensten Zusammensetzungen eine solche Gleichförmigkeit, daß man einen allen Proteinen gemeinsamen Bauplan annehmen muß. Da Eiweiß stets trigonal oder hexagonal kristallisiert, muß die Symmetrie dieses Bauplans auch dreizählig oder sechszählig sein. Wrinch formuliert daher das Molekül der natürlichen Eiweißstoffe unter Anlehnung an das von Astbury und Frank entwickelte Schema als eine sechseckig eingefaltete Polypeptidkette und nimmt unter Umlagerung zur Lactimform Ringschlüsse an.

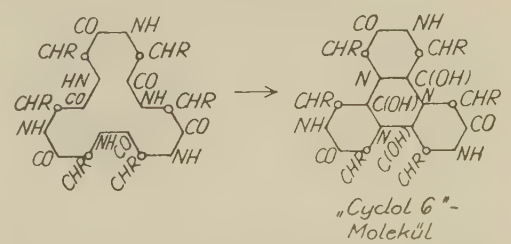


Fig. 7. Zyklisierte Polypeptidkette nach Wrinch.

Diese zyklisierten Polypeptidketten werden Cyclole genannt und je nach der Zahl der darin enthaltenen Aminosäuren „Cyclol 6" wie in Fig. 7 oder um noch ein anderes Beispiel zu bringen, „Cyclol 42" (Fig. 8).

Ein solches ebenes Cyclol-Molekül zeigt folgende Eigenschaften: Da die natürlichen Aminosäuren des Eiweißes ausnahmslos Linkskonfiguration besitzen, liegen die Seitenketten alle auf einer Seite, wie sich aus der räumlichen Geometrie ergibt. Man kann sich von dieser interessanten Tatsache, die umgekehrt vielleicht Ursache für die einheitliche Konfiguration aller Aminosäuren ist, leicht am räumlichen Modell einer Polypeptidkette überzeugen. Die Hydroxylgruppen liegen abwechselnd in Dreiergruppen auf der

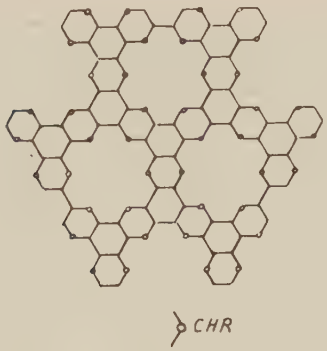


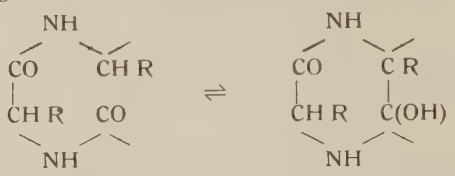
Fig. 8. Hypothetisches Eiweißmolekül „Cyclol 42" nach Wrinch.

Ober- oder Unterseite des Moleküls. Das ebene Cyclol-Molekül enthält auf der einen Seite nur Hydroxylgruppen, diese muß daher hydrophil sein. Auf der anderen Seite liegen Seitenketten und Hydroxylgruppen. Das Cyclolmolekül ist dorsiventral. Man kann verstehen, daß sich solche Moleküle übereinanderschichten können, mit den Seitenketten zu Doppelschichten sich verknüpfen, und daß zwischen Schichten, welche die Hydroxylseite einander zukehren, Hydratisierung eintreten kann, ähnlich wie es von anderen Schichtenstrukturen von Graphitsäure und Tonen bekannt ist.

Außer dieser möglichen Schichtenstruktur läßt sich für die in erster Annäherung kugelförmigen Eiweißmoleküle noch folgende Struktur aus ebenen Cyclolen konstruieren. Ein ebenes Cyclolmolekül ist längs bestimmter Linien um den Tetraederwinkel mehrmals umgebogen, so daß es die Seitenflächen eines regelmäßigen Polyeders bildet, dessen Gesamtoberfläche ein in sich geschlossenes Cyclolmolekül vorstellt. Die geometrische Ableitung solcher großer Cyclol-Polyeder-Moleküle aus polyhexagonal cyclisierten Polypeptidketten führt durchaus nicht zu beliebig vielen, sondern zu relativ wenigen bestimmten Typen, z. B. einem Cyclol 288, einem abgestumpften Tetraeder mit 4 dreieckigen und 4 sechseckigen Flächen. Diese Konstruktion paßt bemerkenswerterweise recht exakt zu den experimentellen Befunden am Insulin. Sowohl die röntgenographisch gefundene trigonale Symmetrie des Insulins, die Dimensionen der Elementarzelle, wie auch das Molekulargewicht 36000 und die auf chemischem Wege gefundene Anzahl von 288 Aminosäureresten pro Molekül stimmen widerspruchslos mit diesem Strukturmodell überein (215, 216, 218).

Das Eiweißkugelmolekül besteht also auch nach Wrinch aus Ebenen von ringförmig eingefalteten Ketten. Bei der Denaturierung gehen die Ringe unter Lactambildung in Ketten über. Es handelt sich hier um eine in Gegenwart von Wasser mögliche Ring-Ketten-Tautomerie. Ist die Öffnung zu Ketten noch nicht sehr weit fortgeschritten, so kann wieder cyclisiert werden, die Denaturierung ist noch reversibel, andernfalls irreversibel. Das Eiweißmolekül ist fähig, sowohl als Ring- wie als Kettenmolekül zu fungieren.

Neuerdings wird von Astbury und Wrinch (165) für die Einfaltung und die intramolekularen Ringschlüsse des Eiweißkettenmoleküls eine andere Formulierung erwogen. Der Wechsel des Wasserstoffatoms könnte anstatt zwischen Imido- und Carbonylgruppe auch zwischen einem die Seitenkette tragenden Kohlenstoffatom und der Carbonylgruppe eintreten. Es handelt sich dann nicht mehr um eine Lactam-Lactim-Tautomerie (Fig. 3, Mitte), sondern um einen analogen Wechsel zwischen Keto- und Enolform:



eingefaltete Kette. Keto-Form. intramolekularer Ringschluß Enol-Form.

Auch diese Formulierung wird den Beobachtungsdaten gerecht. Sie hat den Vorteil, daß sich damit unterschiedliche spezifische Faltungskombinationen bei verschiedenen Eiweißstoffen besser verstehen lassen, insofern die jeweils charakteristischen Seitenketten auf den Ort und die Anzahl der Faltungen mitbestimmend wirken können. Übrigens sind auch Einfaltungen der Kettenmoleküle zu Fünf-Ringen grundsätzlich möglich.

Fassen wir diese Anschauungen mit den Deutungen der Röntgenbefunde zusammen, so läßt sich sagen, daß festes Eiweiß in drei strukturell verschiedenen Formen vorkommen kann:

1. Als lösliches, in einem subtilen Konfigurationsgleichgewicht mit Wasser kristallisiertes Eiweiß aus kugeligen Molekülen, die vermutlich aus Ebenen polyhexagonal cyclisierter Polypeptidketten so aufgebaut sind, daß sich diese Ebenen entweder übereinanderschichten oder die Seitenflächen regelmäßiger Polyeder bilden.

2. Als durch Wasserentzug in der subtilen Konfiguration gestörtes denaturiertes und praktisch amorphes Eiweiß mit wirr verknäuelten Polypeptidketten.

3. Als unlösliches (koaguliertes) Fasereiweiß mit parallelisierten langgestreckten mehr oder weniger eingefalteten Polypeptidketten.

Natürlich bestehen Übergänge zwischen diesen typischen Formen.

Die Struktur aus Ebenen, in denen alle Eiweißstoffe das gleiche Muster, das gleiche Grundmosaik an der Oberfläche besitzen, kann in Zusammenhang (205) gebracht werden mit den biologischen Wirkstoffen; denn alle diese Wirkstoffe, die Sterine, die Gallensäuren, die Sexualhormone, die Herzgifte, die krebserregenden Stoffe (202) haben ein ähnliches Gerüst aus Sechs-Ringen. Die geometrische Verwandtschaft tritt zutage, wenn wir einige dieser Wirkstoffe dem Eiweißmuster überlagern, wie es in Fig. 9 geschehen ist.

Das Eiweiß dient vermutlich diesen Stoffen als Substrat, und es sei nur beiläufig erwähnt, daß es in der Immunchemie in einigen allerdings noch nicht gesicherten Fällen nach Rudy (214) gelungen zu sein scheint, Eiweiß als Träger für Halbantigene durch den strukturell ähnlichen hexagonalen Kaolin zu ersetzen.

Schließlich weisen Wrinch und Lloyd (207) darauf hin, daß man sich anstatt der Wasserstoffumlagerung zwischen den beiden Formen (Lactam-Lactim bzw. Keto-Enol) besser eine Wasserstoffbindung denken kann, wie sie auch Mirsky und Pau-

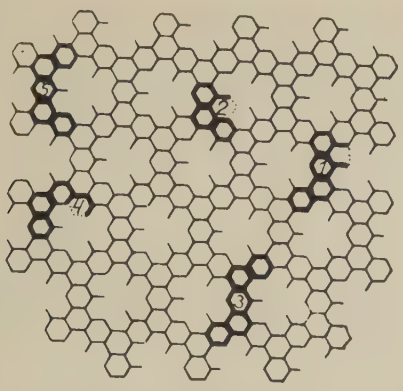


Fig. 9. Carcinogene auf Eiweißmolekül als Substrat nach Wrinch.
1. Methylcholanthren
2. 1,2-Benzpyren
3. 1,2,5,6-Dibenzanthrazen
4. 3,4-Benzphenanthren
5. 3,4,5,6-Dibenzacridin.

ling (204) annehmen und wie sie schon in verschiedenen Kristallstrukturen mit Hydroxylgruppen nachgewiesen ist. Wasserstoffbindung bedeutet: das Wasserstoffatom sitzt weder an der einen noch an der anderen Gruppe, sondern pendelt zwischen beiden hin und her. Energetisch ist zwischen der Bindung am Stickstoff oder Sauerstoff nicht zu unterscheiden. Das Wasserstoffatom spielt etwa die Rolle des Elektrons in der homöopolaren Bindung.

Zum Schluß kann nur angedeutet werden, wie die röntgenographische Erforschung der Eiweißstruktur Perspektiven eröffnet im Hinblick auf die molekulare Struktur der Chromosomen und das Wesen der Gene. Ausführliche Erörterungen darüber finden sich in interessanten Arbeiten von Wrinch (191, 192, 198, 207).

An das Problem der Gene, der Träger der Erbfaktoren, wird von zwei verschiedenen Seiten herangegangen. Erstens von seiten der Zellforschung, der es bereits gelungen ist, gewisse Gene in den Chromosomen zu lokalisieren, zweitens von seiten der Genetik, die zwar nichts aussagen kann über das Wesen der Gene, aber über ihr Verhalten. Die einzelnen Gene lassen sich immer als lineare Aufstellung schreiben. Sie sind aufgereiht wie Perlen an einer Schnur, man kann solche Reihen teilen und verschmelzen. Diesen Eigenschaften der Gene begegnet man auch in den Polypeptidketten, in welchen die verschiedenen Aminosäuren sich gleichfalls gewissermaßen wie Perlen einer Kette aneinanderreihen, die durch Hydrolyse sich auftrennen und durch Kondensation sich verknüpfen läßt. Man könnte sich demnach die Chromosomen als Mizelle von Eiweißmolekülen vorstellen und die Gene als spezifische Seitenkettengruppierungen längs der Hauptketten. Diese Gruppierungen längs der Polypeptidkette, deren Mannigfaltigkeit unendlich ist, ergeben ein für jedes Lebewesen arteigenes Eiweißmuster, das beim Wachsen des Organismus immer wieder kopiert wird. Jede Individualität bedeutet gewissermaßen den Besitz einer eigenen Struktur im Zelleiweiß. Trotzdem aber ist das Grundgerüst aller Eiweißkörper die konfigurativ veränderliche Polypeptidkette. Der Wert dieser spekulativen Betrachtungen von Wrinch liegt vor allem darin, daß sie Wege weisen, strukturelle Eiweißprobleme zu lösen in einer Symbiose von Chemie, Physik und Biologie.

Schrifttum (Titelsammlung).

1. Röntgenographische Veröffentlichungen über Eiweißstoffe in chronologischer Folge[3]).

1. S. Nishikawa und S. Ono, Transmission of x-rays through fibrous, lamellar and granular substances; Proc. Tokyo math.-physic. Soc. **7**, 131 (1913).
2. P. Scherrer, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen; Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1918**, 98.
3. □P. Scherrer, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen; in: Kolloidchemie von R. Zsigmondy, 3. Aufl. (Leipzig 1920), 387.
4. R. O. Herzog und W. Jancke, Über den physikalischen Aufbau einiger hochmolekularer organischer Verbindungen (1. vorläufige Mitteilung); Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 2162 (1920).
5. R. O. Herzog und W. Jancke, Der Molekularbau der Faserstoffe; Umschau Wiss. Techn. **25**, 53 (1921).
6. R. O. Herzog und W. Jancke, Röntgenspektrographische Beobachtungen an hochmolekularen organischen Verbindungen; Naturwiss. **9**, 320 (1921).
7. R. O. Herzog und W. Jancke, Verwendung von Röntgenstrahlen zur Untersuchung metamikroskopischer biologischer Strukturen; Festschrift der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zu ihrem 10jähr. Jubiläum (1921), 118.
8. *R. Brill, Über Seidenfibroin, I; Liebigs Ann. Chem. **434**, 204 (1923).
9. R. O. Herzog, W. Jancke und M. Polanyi, Zur Struktur der Zellulose- und Seidenfasern; Z. Physik **20**, 413 (1924).
10. R. O. Herzog und H. W. Gonell, Weitere Untersuchungen an Naturstoffen und biologischen Strukturen mittels Röntgenstrahlen; Naturwiss. **12**, 1153 (1924).
11. R. O. Herzog und H. W. Gonell, Über Kollagen; Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2228 (1925).
12. J. R. Katz und O. Gerngross, Gelatine und Kollagen; Naturwiss. **13**, 900 (1925).
13. R. Brill, Bemerkung zu meiner Arbeit „Über Seidenfibroin"; Liebigs Ann. Chem. **446**, 307 (1926).
14. J. R. Katz und O. Gerngross, Über die Spaltbarkeit stark gedehnter Gelatine; Kolloid-Z. **39**, 180 (1926).
15. O. Gerngross und J. R. Katz, Über die Herstellung sehr stark gedehnter Gelatinepräparate und deren Röntgendiagramme. Gelatine und Kollagen; Kolloid-Z. **39**, 181 (1926).
16. G. C. Heringa und H. A. Lohr, Onderzoek naar den physisch-chemischen bouw der kollagene stof. I. Over de spiraalvormige rangschikking en over z.g. hygroskopische torsie van kollagene bundels van pezen; Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Verslag. Afd. Natk. **35**, 756 (1926).

[3]) Die nach dem neuesten Stand der Entwicklung wichtigsten Arbeiten sind durch ein vorgesetztes Sternchen (*) gekennzeichnet, Bücher sind durch ein Quadrat (□) hervorgehoben.

17. G. C. Heringa und N. H. Kolkmeijer, Onderzoek naar den physisch-chemischen bouw der kollagene stof. III. Verslag van een onderzoek met Röntgenstralen naar de structuur der kollagene stof; Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Verslag Afd. Natk. **35**, 768 (1926).
18. J. H. Clark, A theory of muscle contraction; Amer. J. Hyg. **6**, 617 (1926).
19. E. Ott, Über röntgenometrische Untersuchungen an Eiweißkristallen; Kolloid-Beih. **23**, 108 (1926).
20. O. Gerngross und J. R. Katz, Röntgenspektrographische Untersuchungen über die Hitzekontraktion (das sogenannte Schnurren) von ungegerbten und formaldehydgegerbten Sehnen; Kolloid-Beih. **23**, 368 (1926).
21. R. O. Herzog und W. Jancke, Über Kollagen (II); Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2487 (1926).
22. R. O. Herzog und W. Jancke, Röntgenographische Untersuchungen am Muskel; Naturwiss. **14**, 1223 (1926).
23. J. R. Katz und O. Gerngross, Röntgenspektrographische Untersuchung über die Gerbung von Häuten und Sehnen; Kolloid-Z. **40**, 332 (1926).
24. □ G. L. Clark, Applied-rays (First edition) (New York 1927).
25. R. O. Herzog und W. Jancke, Röntgenographische Untersuchung von Spinnenseide; Hoppe-Seiler's Z. physiol. Chem. **164**, 306 (1927).
26. R. O. Herzog, Notiz zur Mitteilung „Röntgenspektrographische Untersuchung über die Gerbung von Häuten und Sehnen" von J. R. Katz und O. Gerngross; Kolloid-Z. **41**, 277 (1927).
27. Katz, Über röntgenspektrographische Untersuchungen von Leimen und Gelatine; Z. angew. Chem. **40**, 1443 (1927); Ledertechn. Rdsch. **19**, 242 (1927).
28. J. H. Clark, A theory of muscle contraction with x-ray diffraction patterns from relaxed and contracted muscles; Amer. J. Physiol. **82**, 181 (1927).
29. J. H. Clark, Reversible crystallization in tendons and its functional significance; Proc. nat. Acad. Sci. USA. **14**, 526 (1928).
30. R. O. Herzog, Zur Erkenntnis der Skleroproteine; Helv. chim. Acta **11**, 529 (1928).
31. J. Ewles und J. B. Speakman, The fine structure of wool; Nature (London) **122**, 346 (1928).
32. K. H. Meyer und H. Mark, Über den Aufbau des Seiden-Fibroins; Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1932 (1928).
32a. R. O. Herzog und W. Jancke, Über Deformationsversuche bei Faserstoffen; Z. Physik **52**, 155 (1928).
33. W. H. George, X-ray examination of insulin, edestin, and haemoglobins; Proc. Leeds philos. lit. Soc. Sci. Sect. **1**, 412 (1925—29).
34. P. Krishnamurti, On the nature of dextrin, gelatin and sodium oleate solutions as revealed by x-ray diffraction; Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **3**, 306 (1929).
35. K. H. Meyer, Die Chemie der Mizelle und ihre Anwendung auf biochemische und biologische Probleme; Biochem. Z. **208**, 1 (1929).
36. O. Gerngross, Leim und Gelatine; Z. angew. Chem. **42**, 968 (1929).
37. K. H. Meyer, Über Feinbau, Festigkeit und Kontraktilität tierischer Gewebe; Biochem. Z. **214**, 253 (1929).
38. O. Kratky, Über Seidenfibroin. II. (vorläufige Mitteilung); Z. physik. Chem. Abt. B **5**, 297 (1929).
39. J. Ewles und J. B. Speakman, Examination of the fine structure of wool by x-ray analysis; Proc. Roy. Soc. (London), Ser. B **105**, 600 (1930).
40. J.-J. Trillat, Sur la structure de la gelatine; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **190**, 265 (1930).
41. H. H. Weber, Die Muskelkontraktion. Bemerkung zu der Mitteilung: „Über Feinbau, Festigkeit und Kontraktilität tierischer Gewebe" von K. H. Meyer, Biochem. Z. **217**, 430 (1930).
42. K. H. Meyer, Die Muskelkontraktion (Antwort auf die vorstehende Mitteilung); Biochem. Z. **217**, 433 (1930).
43. G. Boehm und K. F. Schotzky, Das Röntgendiagramm der Muskelkontraktion; Naturwiss. **18**, 282 (1930).
44. W. T. Astbury, The inner structure of hair as revealed by x-ray analysis; J. Soc. chem. Ind., Chem. a. Ind. **49**, 441 (1930).
45. S. Goldschmidt und K. Strauss, Über das Seidenfibroin. I. (8. Mitteilung über Proteine); Liebigs Ann. Chem. **480**, 263 (1930).
46. □ J.-J. Trillat, Les applications des rayons X. (Physique, Chimie, Métallurgie); Recueil des conférences-rapports de documentation sur la physique (Paris 1930).
47. O. Gerngross, O. Triangi und P. Koeppe, Über die thermische Desaggregierung von Gelatine (Röntgenographisches Bild ihres Abbaues); Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1603 (1930).
48. R. Brill, Zur Kenntnis des Seidenfibroins; Naturwiss. **18**, 622 (1930).
49. W. Abitz, O. Gerngross und K. Herrmann, Zur röntgenographischen Strukturforschung des Gelatinemizells; Naturwiss. **18**, 754 (1930).
50. O. Gerngross, O. Triangi und P. Koeppe, Ueber die thermische Desaggregierung von Gelatine (Röntgenographisches Bild ihres Abbaues); Collegium **1930**, 388.
51. □ R. O. Herzog, H. Hoffmann und O. Kratky, Fortschritte auf dem Gebiete der hochmolekularen Verbindungen; Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere von Carl Oppenheimer, 2. Aufl., Erg.-Band. (1930).
52. * □ K. H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe auf Grund molekular-morphologischer Betrachtungen (Leipzig 1930).
53. R. Brill, Ueber Seidenfibroin. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Naturseide.); Forschg. u. Fortschr. **6**, 377 (1930).
54. K. H. Meyer, Räumliche Vorstellungen über den Bau der Kohlenstoffverbindungen und ihre Verwendung in der Chemie der Hochpolymeren; Kolloid-Z. **53**, 8 (1930).
55. K. Herrmann, O. Gerngross und W. Abitz, Zur röntgenographischen Strukturerforschung des Gelatinemicells; Z. physik. Chem., Abt. B **10**, 371 (1930).

56. O. Gerngross, K. Herrmann und W. Abitz, Über den Feinbau des Gelatinemicells; Biochem. Z. **228**, 409 (1930); Collegium **1931**, 53.
57. K. Herrmann, Zur röntgenographischen Strukturforschung des Gelatinemicells; Physik. Z. **31**, 1060 (1930).
58. W. T. Astbury und H. J. Woods, The x-ray interpretation of the structure and elastic properties of hair keratin; Nature (London) **126**, 913 (1930).
59. F. V. Lenel, Untersuchung der Polypeptide F. Fischers mit Röntgenstrahlen; Naturwiss. **19**, 19 (1931).
60. O. Kratky und S. Kuriyama, Über Seidenfibroin. III.; Z. physik. Chem., Abt. B **11**, 363 (1931).
61. F. Halla und R. Tandler, Notiz über die Kollagenfaser; Z. physik. Chem., Abt. B **12**, 89 (1931).
62. *W. T. Astbury und A. Street, X-ray studies of hair, wool and related fibres. I.; General Philos. Trans. Roy. Soc. (London), Ser. A **230**, 75 (1931).
63. R. O. Herzog und W. Jancke, Notiz über das Röntgendiagramm des Kollagens (Faserperiode); Z. physik. Chem., Abt. B **12**, 228 (1931).
64. L. Gräper, Über Ultrastruktur animaler Gewebe; Z. mikroskop. anatom. Forschung **23**, 435 (1931).
65. E. Nähring, Röntgenographische Untersuchungen an Sehnen und elastischen Bändern; Z. mikroskop. anatom. Forschung **23**, 439 (1931).
66. J. R. Katz und O. Gerngross, Kollagen, Gelatine und Leim; Röntgenographische Studien; Collegium **1931**, 67 .
67. W. T. Astbury und H. J. Woods, The molecular weigths of proteins; Nature (London) **127**, 663 (1931).
68. J. Hengstenberg und F. V. Lenel, Die Struktur des Glycins $NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$; Z. Kristallogr., Kristallogeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **77**, 424 (1931).
69. J. R. Katz, J. C. Derksen und W. F. Bon, Zur Polymorphie hochmolekularer Substanzen. I. Über amorphe und kristallinische Gelatine und über das Wesen des Gelatinierungsprozesses bei der Gelatine; Recueil Trav. chim. Pays-Bas **50**, 725 (1931).
70. J. D. Bernal, The crystal structure of the natural amino acids and related compounds; Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **78**, 363 (1931).
71. G. Boehm, Kurzzeitige Röntgeninterferenzaufnahmen als neue physiologische Untersuchungsmethode; Z. Biol. **91**, 203 (1931).
72. R. Tandler, Zur Kenntnis des Kollagens; Collegium **1931**, 642.
73. J. R. Katz, J. C. Derksen und W. F. Bon, Notiz über den Unterschied der Röntgenspektra von Gelatinesol und Gelatinegel; Recueil Trav. chim. Pays-Bas **50**, 1138 (1931).
74. □ G. L. Clark, Applied x-rays (second edition); (New York 1932).
75. K. G. Chesley, H. V. Anderson und E. R. Theis, X-ray studies of animal skin. I. Structure of calf skin as indicated by molybdenum radiation; J. Amer. Leather Chemists Ass. **27**, 12 (1932).
76. *W. T. Astbury und H. J. Woods, The molecular structure of textile fibres; J. Textile Inst. **23**, T 17—34 (1932).
77. J.-J. Trillat, Recherches sur la structure de la gélatine; J. Chim. physique Rev. gén. Colloides **29**, 1 (1932).
78. J.-J. Trillat, Recherches sur la structure de la gélatine; Ann. Inst. Pasteur **48**, 400 (1932).
79. K. H. Meyer, Die neueren Erkenntnisse vom Bau der großen Moleküle gewähren uns Einblick in Bau und Funktion tierischer Gewebe; Umschau Wiss. Techn. **36**, 381 (1932).
80. G. L. Clark und K. E. Corrigan, The crystal structure of insulin; Physic. Rev. **40**, 639 (1932).
81. J. R. Katz und J. C. Derksen, Über die Änderungen des Röntgenspektrums bei der Quellung von Gelatine und von Agar, ein Beitrag zur Kenntnis des intermicellar gebundenen Wassers bei quellbaren Körpern; Recueil Trav. chim. Pays-Bas **51**, 513 (1932).
82. W. S. Miller, K. G. Chesley, H. V. Anderson und E. R. Theis, An x-ray study of the coagulatoin of egg albumin; J. Amer. Leather Chemists Ass. **27**, 174 (1932).
83. S. E. Sheppard und R. C. Houck, The structure of gelatin sols and gels. Part. V. The insolubilization of gelatin by heat; J. physic. Chem. **36**, 2885 (1932).
84. J. R. Katz, Zur Polymorphie der hochmolekularen Substanzen. III. Die Mutarotation der Gelatine im Zusammenhang mit der Änderung des Röntgenspektrums beim Gelatinieren; Recueil Trav. chim. Pays-Bas **51**, 835 (1932).
85. E. Schiebold, Fragen zur biologischen Strukturforschung durch Röntgenstrahlen; Verh. dtsch. Röntgen-Ges. **24**, 14 (1932).
86. W. T. Astbury und T. C. Marwick, X-ray interpretation of the molecular structure of feather keratin; Nature (London) **130**, 309 (1932).
87. O. Gerngross, K. Herrmann und R. Lindemann, Über die reversible Sol-Gel-Umwandlung, die „Kristallisation" der Gelatine und den Feinbau elastischer Gele insbesondere von Gelatine und Kautschuk im Lichte der Röntgenoptik; Kolloid-Z. **60**, 276 (1932).
88. W. T. Astbury, The structure of fibres; Ann. Rep. Progr. Chem. **28**, 322 (1932).
89. G. Boehm und H. H. Weber, Das Röntgendiagramm von gedehnten Myosinfäden; Kolloid-Z. **61**, 269 (1932).
90. *W. T. Astbury, Some problems in the x-ray analysis of the structure of animal hairs and other protein fibres; Trans. Faraday Soc. **29**, 193 (1933).
91. G. Boehm, Das Röntgendiagramm der Nerven; Kolloid-Z. **62**, 22 (1933).
92. U. V. Thuau, Les rayons X appliqués à la chimie industrielle et à l'industrie du cuir; Cuir techn. **22**, 108 (1933).
93. C. Trogus und K. Hess, Zur Kenntnis der natürlichen Seiden und ihres Verhaltens gegen Säuren und Basen (Röntgenographische Untersuchung an Eiweißstoffen. I.); Biochem. Z. **260**, 376; **261**, 449 (1933).

94. K. Hess und C. Trogus, Beitrag zur Kenntnis von Gelatine. (Röntgenographische Untersuchung an Eiweißstoffen. II.); Biochem. Z. **262**, 131 (1933).
95. W. T. Astbury, The x-ray interpretation of fibre structure; J. Soc. Dyers Colourists **49**, 169 (1933).
96. W. Bragg, The crystals of the living body; Proc. Roy. Inst. Great Britain **27**, 606 (1933).
97. W. Bragg, Crystals of the living body; Nature (London) **132**, 11 u. 50 (1933).
98. J. R. Katz und A. de Rooy, Über das Röntgenspektrum des Fibrins; Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52**, 742 (1933).
99. J. R. Katz und A. de Rooy, Kristallinität des Fibrins; Naturwiss. **21**, 559 (1933).
100. K. Ohara, Studien über den Feinbau der Seide (I.—IV. Mitt.); Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **21**, 104 (1933).
101. J. Sakurada und K. Hutino, Röntgenographische Untersuchungen über die natürlichen und regenerierten Seiden; Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **21**, 266 (1933).
102. E. Hertel, Anwendung und Bedeutung von Strukturuntersuchungen mittels Röntgenstrahlen in der Ophthalmologie; Arch. Augenheilkunde **107**, 259 (1933).
103. *□W. T. Astbury, Fundamentals of fibre structure (London 1933).
104. W. T. Astbury und W. R. Atkin, X-ray interpretation of the molecular structure of gelatine; Nature (London) **132**, 348 (1933).
105. S. Goldschmidt, G. Freyss und K. Strauss, Über das Seidenfibroin. III. Die Einwirkung von Salzsäure auf Seide (11. Mitt. über Proteine); Liebigs Ann. Chem. **505**, 262 (1933).
106. D. A. Wilson und N. E. Gordon, The action of electrolytes on wool fiber; J. Amer. chem. Soc. **55**, 3896 (1933).
107. W. T. Astbury, X-ray analysis of fibres; Nature (London) **132**, 593 (1933).
108. W. T. Astbury, The x-ray interpretation of fibre structure; Sci Progr. **28**, 210 (1933).
109. H. J. Woods, „Super-contraction" and „set" in animal hairs; Nature (London) **132**, 709 (1933).
110. A. Küntzel und F. Prakke, Morphologie und Feinbau der kollagenen Faser; Biochem. Z. **267**, 243 (1933).
111. *W. T. Astbury und H. J. Woods, X-ray studies of the structure of hair, wool, and related fibres. II. The molecular structure and elastic properties of hair keratin; Philos. Trans. Roy. Soc. (London), Ser. A **232**, 333 (1933).
112. H. Kolpak, Röntgenstrukturuntersuchungen über elastische Gewebe; Naturwiss. **22**, 72 (1934).
113. G. L. Clark, R. K. Flege und P. F. Ziegler, Surgical catgut ligatures. X-ray diffraction studies; Ind. Engng. Chem. **26**, 440 (1934).
114. J. D. Bernal, D. Crowfoot, W. T. Astbury und R. Lomax, X-ray photographs of crystalline pepsin; Nature (London) **133**, 794 (1934).
115. □J. T. Randall, The diffraction of x-rays and electrons by amorphous solids, liquids, and gases (London 1934).
116. F. Worschitz, Zur Feinstruktur der Myofibrillen. Über die Metahistologie tierischer Fasern; Fortschr. Gebiete Röntgenstrahlen **50**, 174 (1934).
117. W. T. Astbury, X-ray studies of protein structure; Cold spring Harbor Symposia on Quantitative Biology **2**, 15 (1934).
118. □R. Brill, Erforschung der Kolloide mit Röntgenstrahlen; Einführung in die Lehre von den Kolloiden von H. Bechhold (Dresden und Leipzig 1934).
119. W. T. Astbury und R. Lomax, X-ray studies of the interaction of water and proteins; J. Soc. chem. Ind., Chem. a. Ind. **53**, 979 (1934).
120. I. Fankuchen, X-ray patterns of crystalline urease and pepsin; J. Amer. chem. Soc. **56**, 2398 (1934).
121. W. T. Astbury und J. B. Speakman, The constitution of animal hairs; J. Soc. Dyers Colourists, Jubilee Issue **1934**, 24.
122. □J. R. Katz, Die Röntgenspektrographie als Untersuchungsmethode bei hochmolekularen Substanzen, bei Kolloiden und bei tierischen und pflanzlichen Geweben; Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden von E. Abderhalden, Abt. II, Physikalische Methoden, Teil 3, Heft 6 (Liefg. 436) (Berlin u. Wien 1934).
122a. □W. J. Schmidt, Gewebe der Tiere; Submikropischer Bau; in: Handwörterbuch der Naturwissenschaften, 2. Aufl. (Jena 1934), V, 167.
123. K. H. Meyer und Y. Go, Observations roentgénographiques sur des polypeptides inférieurs et supérieurs; Helv. chim. acta **17**, 1488 (1934).
124. F. O. Schmitt, G. L. Clark und J. N. Mrgudich, X-ray diffraction studies on nerve, Science (New York) **80**, 567 (1934).
125. F. Halle, Röntgenoskopie organischer Gele; Kolloid-Z. **69**, 324 (1934).
126. *W. T. Astbury, Röntgenoskopie von Proteinfasern; Kolloid-Z. **69**, 340 (1934).
127. E. Saupe, Röntgenspektrographische Strukturuntersuchungen an biologischen Objekten und menschlichen Körpergeweben; Kolloid-Z. **69**, 357 (1934).
128. W. T. Astbury, Die Molekularstruktur der Wolle, wie sie sich durch die Untersuchungen mit Röntgenstrahlen darstellt; Melliands Textilber. **16**, 1 (1935).
129. *W. T. Astbury und S. Dickinson, α—β intramolecular transformation of myosin; Nature (London) **135**, 95 (1935).
130. R. W. G. Wyckoff und R. B. Corey, X-ray diffractions from hemoglobin and other crystalline proteins; Science (New York) **81**, 365 (1935).
131. *D. Crowfoot, X-ray single crystal photographs of insulin; Nature (London) **135**, 591 (1935).
132. W. T. Astbury und S. Dickinson, α—β Transformation of muscle protein in situ; Nature (London) **135**, 765 (1935).
133. *W. T. Astbury und R. Lomax, An x-ray study of the hydratation of proteins; J. chem. Soc. (London) **1935**, 846.
134. □H. Saechtling, Hochpolymere organische Naturstoffe. Der Feinbau pflanzlicher und tierischer Gerüstsubstanzen und des Kautschuks (Braunschweig 1935).

135. F. O. Schmitt, R. S. Bear und G. L. Clark, The role of lipoids in the x-ray diffraction patterns of nerve; Science (New York) **82**, 44 (1935).
136. *W. T. Astbury und W. A. Sisson, X-ray studies of the structure of hair, wool and related fibres. III. The configuration of the keratin molecule and its orientation in the biological cell; Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **150**, 533 (1935).
137. G. L. Clark, E. A. Parker, J. A. Schaad und W. J. Warren, New measurements of previously unknown large interplanar spacings in natural materials; J. Amer. chem. Soc. **57**, 1509 (1935).
138. R. W. G. Wyckoff, R. B. Corey und J. Biscoe, X-ray reflections of long spacing from tendon; Science (New York) **82**, 175 (1935).
139. H. Kolpak, Röntgenstrukturuntersuchungen über elastisches Gewebe unter besonderer Berücksichtigung der Dehnung und Entquellung; Kolloid-Z. **73**, 129 (1935).
140. W. T. Astbury, S. Dickinson und K. Bailey, The x-ray interpretation of denaturation and the structure of the seed globulins; Biochemical J. **29**, 2351 (1935).
141. J. v. Herman, Biologische Feinstrukturuntersuchungen; Strahlentherapie **54**, 645 (1935).
142. H. J. Woods, The electrical orientation of wool cells; Proc. Leeds philos. lit. Soc. **3**, 132 (1936).
143. A. Magnus-Levy, K. H. Meyer und W. Lotmar, Diffraction of x-rays by Bence-Jones protein; Nature (London) **137**, 616 (1936).
144. G. Centola, Struttura e proprietà del „bisso" o seta di ostriche; Gazz. chim. italiana **66**, 71 (1936).
145. *W. T. Astbury, X-ray studies of protein structure; Nature (London) **137**, 803 (1936).
146. W. T. Astbury und S. Dickinson, X-ray study of myosin; Nature (London) **137**, 909 (1936).
147. R. B. Corey und R. W. G. Wyckoff, Long spacings in macromolecular solids; J. biol. Chem. **114**, 407 (1936).
148. W. T. Astbury, The x-ray study of protein fibres; Text. Manufacturer **62**, 236 (1936).
149. W. T. Astbury, The x-ray study of protein fibres. An outline of recent advances; Text. Recorder **54**, 36 (1936).
150. Y. Matsunaga, Die Gitteränderung von Seidenfibroin beim vollkommenen Trocknen im Vakuum; Naturwiss. **24**, 446 (1936).
151. *W. T. Astbury, Recent advances in the x-ray study of protein fibres; J. Text. Inst. **27**, P 282 (1936).
152. G. L. Clark und J. A. Schaad, X-ray diffraction studies of tendon and intestinal wall collagen; Radiology **27**, 339 (1936).
153. R. W. G. Wyckoff und R. B. Corey, X-ray diffraction patterns from reprecipitated connective tissue; Proc. Soc. exper. Biol. Med. **34**, 285 (1936).
154. A. Kitaygorodsky, Beitrag zur Struktur der Aminoessigsäure; Acta physicochim. URSS. **5**, 749 (1936).
155. R. W. G. Wyckoff und R. B. Corey, X-ray diffraction patterns of crystalline tobacco mosaic proteins; J. biol. Chem. **116**, 51 (1936).
156. R. W. G. Wyckoff und R. B. Corey, The ultracentrifucal crystallization of tobacco mosaic virus protein; Science (New York) **84**, 513 (1936).
157. Y. Matsunaga, X-ray investigation of sericin; J. Soc. chem. Ind., Japan (Suppl.) **39**, 465 B (1936).
158. F. C. Bawden, N. W. Pirie, J. D. Bernal und I. Fankuchen, Liquid crystalline substances from virus-infected plants; Nature (London) **138**, 1051 (1936).
159. *W. T. Astbury, The x-ray interpretation of protein structure; Chem. Weekbl. **33**, 778 (1936).
160. O. L. Sponsler und W. H. Dore, X-ray studies on the structure of compounds of biochemical interest; Ann. Rev. Biochem. **5**, 63 (1936).
160a. K. Bailey, A water-soluble derivative of edestin and its significance in the theory of protein denaturation; Proc. Leeds philos. Soc. Sci. Sect. **3**, 334 (1937).
161. G. L. Clark und J. H. Shenk, X-ray diffraction studies of globular proteins. I. Egg albumin; Radiology **28**, 58 (1937).
162. *H. Mark und H. Philipp, Die Struktur der Proteine im Lichte der Röntgenstrahlen; Naturwiss. **25**, 119 (1937).
163. H. Biermann, Neuere röntgenspektroskopische Untersuchungen an tierischen Fasern; Mh. Seide Kunstseide **42**, 48, 93 (1937).
163a. I. Sakurada und Y. Matsushita, Struktur und elastische Eigenschaften des Seidenfibroins (vorläufige Mitteilung); J. Soc. chem. Ind., Japan (Suppl.) **40**, 58 B (1937).
163b. I. Sakurada und Y. Matsushita, Röntgendiagramme der regenerierten Seiden; J. Soc. chem. Ind., Japan (Suppl.) **40**, 59 B (1937).
163c. G. L. Clark und J. H. Shenk, X-ray diffraction studies of globular proteins. II. Hemoglobins; Radiology **28**, 144 (1937).
163d. G. L. Clark und J. H. Shenk, X-ray diffraction studies of globular proteins. III. The action of formaldehyde on proteins; Radiology **28**, 355 (1937).
163e. W. T. Astbury, X-ray interpretation of protein structure; Chem. a. Ind. **56**, 338 (1937).
164. G. Champetier und E. Fauré-Fremiet, Étude roentgénographique de la structure des fibres d'élastoïdine; J. Chim. physique **34**, 197 (1937).
165. W. T. Astbury und D. M. Wrinch, Intramolecular folding of proteins by keto-enol interchange; Nature (London) **139**, 798 (1937).
166. W. Harrison, The structure of Keratin fibres; J. Text. Inst. **28**, 110 (1937).
167. W. Bragg, Recent crystallography; Nature (London) **139**, 865 u. 911 (1937).
168. *J. D. Bernal und I. Fankuchen, Structure types of protein „crystals" from virus-infected plants; Nature (London) **139**, 923 (1937).
169. □E. Valkó, Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung (Berlin 1937).
170. G. Champetier und E. Fauré-Frémiet, Étude roentgénographique d'une protéine intracellulaire; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**, 1901 (1937).
171. H. Philipp, Der Bau der Eiweißfasern; Umschau Wiss. Techn. **41**, 624 (1937).

171a. D. M. Crowfoot, Fibre structures; Annu. Rep. Progr. Chem. for 1936, **33**, 224 (1937).
172. R. W. G. Wyckoff, Die Isolierung hochmolekularer Eiweißstoffe mit der Ultrazentrifuge; Naturwiss. **25**, 481 (1937).
173. D. Crowfoot, The two crystalline modifications of insulin; Nature (London) **140**, 149 (1937).
173a. A. White, H. R. Catchpole und C. N. H. Long, A crystalline protein with high lactogenic activity; Science (New York) **86**, 82 (1937).
174. □C. Gottfried und F. Schossberger, Strukturbericht, Band III, 1933—1935; Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.), Ergänzungsband 3 (Leipzig 1937).
174a. W. Harrison, The keratin fibres; J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **56**, 731 (1937).

B. Weitere nicht-röntgenographische Veröffentlichungen[4]).

175. E. Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine; Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 530 (1906).
176. E. Gorter und F. Grendel, On the spreading of proteins; Trans. Faraday Soc. **22**, 477 (1926).
177. E. Gorter und F. Grendel, Die Eiweißausbreitung als Methode zur Bestimmung von Serumalbumin und Serumglobulin; Biochem. Z. **201**, 391 (1928).
178. E. Gorter und F. Grendel, The spreading of proteins; Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **32**, 770 (1929).
179. T. Svedberg, Ultrazentrifugale Dispersitätsbestimmungen an Eiweißlösungen; Kolloid-Z. **51**, 10 (1930).
180. J. B. Speakman, The micelle structure of the wool fibre; Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **132**, 167 (1931).
181. J. B. Speakman und M. C. Hirst, The constitution of the keratin molecule; Trans. Faraday Soc. **29**, 148 (1933).
182. J. St. L. Philpot und I.-B. Eriksson-Quensel, An ultracentrifugal study of crystalline pepsin; Nature (London) **132**, 932 (1933).
183.. J. B. Speakman, Reactivity of the sulphur linkage in wool; Nature (London) **132**, 930 (1933).
184. E. Gorter und J. van Ormondt, The spreading of insulin and of zein; Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **36**, 922 (1933).
185. K. Ohara, Studien über den Feinbau der Seide. V. Quellungserscheinungen an Fibroinfäden; Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **22**, 216 (1933).
186. E. Gorter, The lyotropic series and the spreading of proteins; Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **37**, 20 (1934).
187. *T. Svedberg, Sedimentationsmessungen mit der Ultrazentrifuge; Naturwiss. **22**, 225 (1934).
188. *T. Svedberg, Die Molekulargewichtsanalyse im Zentrifugalfeld; Kolloid-Z. **67**, 2 (1934).
189. E. Gorter, Th. M. Meyer und G. Th. Philippi, On the spreading of a tripeptide; Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **37**, 355 (1934).
190. E. Gorter und G. Th. Philippi, The influence of time on the spreading of proteins; Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **39**, 788 (1934).
191. D. M. Wrinch, The contractile factors of the chromosome micelle; Nature (London) **135**, 788 (1935).
192. D. M. Wrinch, The chromosome micelle and the banded structure of chromosomes in the salivary gland; Nature (London) **136**, 68 (1935).
193. L. Fourt und A. M. Perley, Quantitative spreading of fibrinogen in unimolecular films; Proc. Soc. exper. Biol. Med. **33**, 201 (1935).
194. H. Münch, Beiträge zur Struktur des Seidenfibroins; Angew. Chem. **48**, 797 (1935).
195. M. G. Ter Horst, The spreading of ovalbumin; Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55**, 33 (1936).
196. K. Grafe, Beitrag zur Frage der Gewinnung künstlicher Fasern aus Eiweißstoffen; Angew. Chem. **49**, 303 (1936).
197. *D. M. Wrinch, The pattern of proteins; Nature (London) **137**, 411 (1936).
198. *D. M. Wrinch, On the molecular structure of chromosomes; Protoplasma **25**, 550 (1926).
199. J. B. Speakman, The reactivity of the sulphur linkage in animal fibres; Text. Manufacturer **62**, 235, 238 (1936).
200. *J. B. Speakman, The reactivity of the sulphur linkage in animal fibres; J. Text. Inst. **27**, 231 (1936).
201. D. M. Wrinch und F. C. Frank, Energy of fermentation of „cyclol" molecules; Nature (London) **138**, 241 (1936).
202. G. Domagk, Die synthetisch hergestellten carcinogenen Substanzen und ihre Beziehungen zu physiologischen Produkten; Z. Krebsforschg. **44**, 160 (1936).
203. *J. B. Speakman, The reactivity of the sulphur linkage in animal fibres. Part I. The chemical mechanism of permanent set; J. Soc. Dyers Colourists **52**, 335 (1936).
204. *A. E. Mirsky und L. Pauling, On the structure of native, denaturated, and coagulated proteins; Proc. Nat. Acad. Sci. USA. **22**, 439 (1936).
205. *D. M. Wrinch, Structure of proteins and of certain physiologically active compounds; Nature (London) **138**, 651 (1936).
206. J. B. Speakman und C. S. Whewell, The reactivity of the sulphur linkage in animal fibres. Part. II. The action of baryta and caustic soda on human hair; J. Soc. Dyers Colourists **52**, 380 (1936).
207. *D. M. Wrinch und D. Jordan Lloyd, The hydrogen bond and the structure of proteins; Nature (London) **138**, 758 (1936).
208. J. B. Speakman, The reactivity of the sulphur linkage in animal fibres. Part III. Methods for realizing a permanent set at low temperatures; J. Soc. Dyers Colourists **52**, 423 (1936).
209. A. E. Koeune, The structure and properties of animal fibres with relation to the manufacture of depilatories; Manufact. Perfumer **1**, 74 (1936).
210. T. Svedberg und I.-B. Eriksson-Quensel, Molekülkonstanten der Eiweißkörper; Tabulae Biologicae Periodicae **5**, 351 (1936).

[4]) Vollständigkeit ist im Gegensatz zu Teil A hier nicht angestrebt.

211. I. Langmuir, V. J. Schaefer und D. M. Wrinch, Built-up films of proteins and their properties; Science (New York) **85**, 76 (1937).
212. H. Neurath, Built-up films of proteins and their properties; Science (New York) **85**, 289 (1937).
213. A. Küntzel, Reaktionen zwischen Gerbstoffen und dem Gerüsteiweißkörper der Tierhaut; Angew. Chem. **50**, 308 (1937).
214. H. Rudy, Neuere Ergebnisse der Immunchemie; Angew. Chem. **50**, 137 (1937).
215. D. M. Wrinch, The cyclol theory and the „globular" proteins; Nature (London) **139**, 972 (1937).
216. D. M. Wrinch, On the structure of insulin; Science (New York) **85**, 566 (1937).
217. H. Gaffron, Über das Tabakmosaikvirus; Naturwiss. **25**, 496 (1937).
218. D. M. Wrinch, The cyclol hypothesis and the „globular" proteins; Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A **161**, 505 (1937).

Referate.

VI. Biochemie und Medizin.

Luyet, B., **Über den Mechanismus des Zelltods durch hohe Drucke; die beim Tode der Hefe auftretenden Zellveränderungen.** (C. R. Acad. Sci. **204**, 1506, 1937.)

Ein Druck von 4800 Atm. tötet in 2 Minuten etwa 20 Proz., ein Druck von 6000 Atm. etwa 75 Proz. der Zellen einer Hefekultur. Der Tod der Zellen geht mit einer im Ultramikroskop sichtbaren teilweisen Ausflockung des Protoplasmas einher, die nicht vom Verlust der Semipermeabilität der Zellen begleitet zu sein braucht. Die Zellen schrumpfen etwas, aber die Zellmembran bleibt unversehrt. Plötzliche Entspannung des Drucks zieht keinerlei Verletzungen der Zellen nach sich und erhöht die Proportion toter Zellen nicht. P. M.

Guilliermond, A., und R. Gautheret, **Über die Eigenschaft der Pflanzenzellen, Neutralrot nach Aufspeicherung in den Vakuolen wieder auszuscheiden.** (C. R. Acad. Sci. **204**, 1520, 1937.)

In neutrale oder alkalische Neutralrotlösungen versetzte Hefe hört zunächst zu wachsen auf, und das Neutralrot sammelt sich in den Vakuolen an, während die Neutralrotkonzentration des Mediums erheblich abnimmt. Nach etwa 2 Stunden jedoch entfärben sich die Zellen wieder und der Farbstoffgehalt der Außenflüssigkeit kehrt zum Ausgangswert zurück. Nach vollkommener Ausscheidung des Farbstoffs beginnt die Hefe wieder zu wachsen; in der Folge nehmen die Zellen kein Neutralrot mehr auf. Der Mechanismus dieser Vorgänge harrt noch der Klärung. P. M.

Fontaine, M., und R. G. Busnel, **Über die Lokalisation und die Natur des in der Haut des Aals enthaltenen Flavins.** (C. R. Acad. Sci. **204**, 1591, 1937.)

Das in der Pigmentschicht der Rückenhaut des Aals sich findende Flavin wird erst nach Behandlung mit Methylalkohol sichtbar. Es liegt nicht in freiem Zustand vor, sondern an einen kolloiden Träger gebunden, wahrscheinlich in der Form des Warburgschen gelben Ferments. P. M.

Bierry, H., **Eiweißzucker und Bluteiweißkörper im normalen und pathologischen Zustand.** (C. R. Acad. Sci. **204**, 1681, 1937.)

In gewissen krankhaften Zuständen (Karzinom, Tuberkulose, Nephritis usw.) steigt die Menge des an die Plasmaeiweißkörper gebundenen Zuckers unabhängig vom Albumin-Globulin-Quotienten erheblich an. Während anderseits normalerweise die Bluteiweißkörper neben Mannose und Galaktose auch Glukosamin gebunden enthalten, treten in pathologischen Plasmen Eiweißkörper auf, aus denen sich nur Mannose und Galaktose abspalten lassen. Dieser Befund ist mit dem von Mc Farlane in Beziehung zu setzen, der mit der Ultrazentrifuge bei den gleichen Krankheiten Eiweißkörper von besonders niedrigem Molekulargewicht fand. Nach Ansicht des Verf. wird man mehr und mehr zu der Annahme gedrängt, daß die lediglich aus Aminosäuren bestehenden Eiweißkörper nur mehr eine Art Reserve des Organismus darstellen, während die in die vitalen Prozesse eingreifenden Proteine eine prosthetische Gruppe als wahres „Aktivitätszentrum" tragen. P. M.

VII. Technische Kolloidforschung.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Gardner, H. A., **Metallate.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1020, 1936.)

Als „Metallate" bezeichnet Verf. Verbindungen verschiedener Metalle mit Phthalsäureanhydrid. Von besonderem Interesse sind die Titan- und Bleisalze, die in Wasser und Lösungsmitteln ziemlich unlöslich sind. Pigmente dieser Art lassen Ultraviolett praktisch gar nicht durchtreten. Der Gebrauch derselben als Zusatz zu Kautschuk, Verpackungsviskose, Anstrichfarben und dergleichen wird empfohlen. Pr.

d) Photographie.

Pohl, R. W., **Photochemische Vorgänge in Kristallen in ihrer Bedeutung für die Photographie.** (Abh. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl. [3] **18**, 71.)

UV erzeugt in KBr blaue Farbzentren, die aus neutralen K-Atomen bestehen. Sie gehen mit der Gitterumgebung lose Adsorptionsverbindungen ein. Die Elektronen, welche durch sichtbares Licht hieraus abgelöst werden, können einen lichtelektrischen Strom erzeugen. Wahrscheinlich ist die Absorption in UV zurückzuführen auf Spuren von KH oder K_2O. Wirklich reine Kristalle sind wahrscheinlich nicht lichtempfindlich. Und dieses wird auch für das AgBr der photographischen Platte gelten. R. E. Lg.

e) Färberei.

Mosher, H. H., **Die Mizellarstruktur der Kunstseide in Beziehung auf das Färben.** (Rayon. Text. Monthly **18**, 305 u. 385, 1937.)

Das Verhalten gegenüber Farbstofflösungen er-

klärt sich dadurch, daß die sonst dichte Oberhaut außerordentlich viele feine Poren hat, durch welche Wasser und Gelöstes von nicht zu großen Molekülen bis in das Schwammgerüst des Innernen vordringen kann. Alkalien und hohe Temperatur erweitern die Kapillaren. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Holt, W. L., und A. E. Mc Phergon, **Die Volumänderung von Kautschuk bei Dehnung.** (J. Res. nat. Bur. Standards **17**, 657, 1936.)

Bei füllstofffreiem Kautschuk tritt bei Dehnung auf 200—300 Proz. keine Volumveränderung ein. Darüber hinaus erfolgt Volumverminderung, die mit der Zeit zunimmt. Steigende Vulkaniastion vermindert diese Wirkung.

Bestätigung der älteren Erfahrung, daß bei Anwesenheit eines gröberen Füllkörpers (10 Proz. Kreide) eine scheinbare Volumvermehrung eintritt. Durch Lockerung des Zusammenhangs bilden sich Hohlräume. Gasruß ist zu fein verteilt, um diese Wirkung heben zu können. R. E. Lg.

Kienast, F., **Austauschwerkstoffe im Braunkohlenbergbau.** (Braunkohle **36**, 629, 1937).

Der ölbeständige Buna N eignet sich besonders für Dichtungen, Stulpen, Keilriemen, Buna S für Förderbänder. — Zellwolle ist in letzter Zeit auch in wasserabstoßender Form hergestellt worden, so daß sie ohne besondere Vorbehandlung zur Einlage in Buna-Transportbänder benutzt werden kann. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Meyer, K. H., und N. P. Badenhuizen jr., **Umwandlung von Hydratzellulose in native Zellulose.** (Nature, London **140**, 281, 1937.)

Beide sind nicht analytisch-chemisch, wohl aber röntgenographisch zu unterscheiden. Die Rückverwandlung war Barry (1936) auf dem Umweg über die Ammonverbindung gelungen. K. Hess gelang dieses (1937) durch Auswaschen bei 100°.

Halbstündiges Erhitzen von gestreckter Hydratzellulose (Viskoseseide) in Wasser auf 200° läßt röntgenographisch ein Gemisch von Hydratzellulose und nativer Zellulose erkennen. Das gleiche Diagramm erhält man durch Behandlung mit siedendem (200°) Formamid. R. E. Lg.

l) Brauerei- und Gärungsgewerbe.

Sanborn, J. R., **Von Pilzen erzeugte Gummiarten. Ihre technische Bedeutung.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1189, 1936.)

Aussichtsreiche technische Aufgaben auf Grund der Züchtung von Pilzen verschiedener Art. Abbildung von Häuten usw. aus *Oidium lactis*. Pr.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Fritzsche, A., **Neuere Verfahren zur Herstellung standfester Braunkohlenbriketts.** (Braunkohle **36**, 643 u. 665, 1937.)

Bis zu einer gewissen Kornverkleinerung steigt die Standfestigkeit. Ein übermäßiger Staubgehalt in der Brikettierkohle stört die Gleichmäßigkeit der Gefügefestigkeit. Dieser Schaden tritt zurück, wenn ein Brikettiergut mit möglichst hoher Lagerungsdichte zur Verpressung kommt.

Ein hoher Wassergehalt von 15 Proz. erhöht oft die Standfestigkeit in der Glut. Jedoch entsteht kein stückiger Koks. Dazu ist ein Wassergehalt von 10 Proz. günstiger. R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Rohstoff-Fragen der deutschen Volksernährung. Von Dr. W. Ziegelmayer, Regierungsrat im Reichskriegsministerium, unter Mitwirkung von H. Pabst. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. 342 Seiten mit 8 Abbildungen und zahlreichen Tabellen (Dresden und Leipzig 1937, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis RM 11.—, geb. RM 12.—.

Der Wert des vorliegenden Buches, dessen erste Auflage erst vor kurzem hier besprochen wurde, ist allgemein anerkannt worden, wie die Notwendigkeit einer zweiten Auflage in weniger als Jahresfrist beweist. Die neue Auflage ist nicht nur durchgesehen, sondern, notwendigerweise, auch erweitert worden. Sie bringt z. B. einen neuen Abschnitt über das ziemlich verwickelte und widerspruchsvoll erscheinende Problem der „Deutschen Eiweißbilanz", das auf den grundsätzlichen Unterschied in der qualitativen Beschaffenheit der einzelnen Arten von Ernährungseiweiß hinausläuft, berichtet über verschiedene neue Wege bzw. neue Entwicklungen von Methoden zur Eiweißgewinnung z. B. aus Blut, Fischen. Hefe usw., wobei freilich mancher Fachgenosse wohl gerne noch Näheres über den chemisch-technischen Verfahrensgang dieser neuen großtechnischen Versuche wissen würde. Besonders bemerkenswert ist auch ein kurzer Artikel von A. Imhausen über synthetische Fettsäuren und synthetische Fette selbst, eine der allerersten Publikationen über diese chemische Großtat aus der Feder des Erfinders. Ebenfalls neu ist das Kapitel „Rohstoff Knochen" aus der Hand von W. Schneider. Bei einem Thema, das in derartig rapider Entwicklung in Deutschland begriffen ist wie das vorliegende, wäre in der Tat fast ein Jahresbericht über die Fortschritte auf diesem Gebiet begründet und berechtigt.

Als Zeichen für die Aufmerksamkeit, mit der der Ber. auch die neue Auflage durchgelesen hat, sei erwähnt, daß zwischen S. 138 und 140 vermutlich vergessen wurde, Anführungszeichen einzuschalten. Die betreffenden Ausführungen sind wohl aus einem Prospekt der betr. Firma genommen. Desgleichen würde der Ber. vorschlagen, bei der dritten Auflage auf S. 184 den Satz: „Die Rentabilität wird jedermann leicht erkennen" wegzulassen, oder aber die einige Zeilen weiter unten gegebene Zahl von ca. RM 600000.— für „Trockenaufwand" wesentlich eingehender zu erläutern.

Dem Glückwunsch an Verfasser und Verleger zu dem schönen und wohlverdienten Erfolg möchte der Ber. die Mahnung an die deutschen Fachgenossen anschließen, das Buch zu lesen und seinen Inhalt sich zu eigen zu machen. Jeder von uns deutschen Chemikern muß über diese Fragen Bescheid wissen. Wo. O.

Quantitative Analyse. Von Dr. Otto Brunck, Prof. em. a. d. Bergakademie Freiberg, Geh. Bergrat. VIII, 223 Seiten. 8 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1936, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 9.—.

Wie er im Vorwort schreibt, hat der Verf. die

Muße seines Emeritums dazu benutzt, einen unausgeführten Plan seines Lehrers und Amtsvorgängers Clemens Winkler, des Altmeisters analytischer Chemie, zwar in veränderter Gestalt und schritthaltend mit der seitherigen Entwicklung, doch in dessen Geiste zu verwirklichen. Was Cl. Winkler mit seiner Freiberger Schule Grundlegendes für die anorganische Analyse geschaffen hat, ist heute in der Wissenschaft noch unvergessen und wirkt lebendig fort. Gediegenstes Erfahrungsgut einer meisterlichen „Scheidekunst" hat O. Brunck als einstmaliger Mitarbeiter Cl. Winkler's und späterer Walter und Mehrer seines Erbes nicht bloß pietätvoll zusammengefügt, sondern ergänzt und bereichert durch die Früchte seiner eigenen Lebensarbeit und unter vielfacher Berücksichtigung moderner Hilfsmittel und Methoden zu einem handlichen Buche gestaltet, das auf den ersten Blick wohl von vielen modernen, die theoretische Seite mit Nachdruck pflegenden analytischen Büchern recht abweicht, in seiner besonderen Art und Zielsetzung aber bedeutungsvoll an deren Seite tritt.

Von der Behandlung der wissenschaftlichen Grundlagen der quantitativen Analyse — man denke an die Erscheinungen und Gesetze der Löslichkeit, Fällung, Adsorption usw.! — sowie von der theoretischen Begründung der beschriebenen Analysenmethoden sieht der Verf. von vornherein ab, da er meint, daß diese Dinge dem Studierenden durch Vorlesung und anderweitige Literatur genügend nahe gebracht werden; vielleicht auch, um bei begrenztem Umfang des Buches für die ihm im Vordergrund stehende praktische Unterweisung Raum zu gewinnen.

Ein erster, allgemeiner Teil beschäftigt sich mit den grundlegenden Operationen der Gewichtsanalyse und vermittelt eine Fülle wertvoller Kunstfertigkeit aus dem Freiberger Laboratorium. Der spezielle Teil behandelt eine reiche Auswahl bewährter Trennungs- und Bestimmungsmethoden. Wenn auch der Fachmann darunter dies oder jenes vorzügliche neuere Verfahren vermissen mag, so wird dies um so reichlicher dadurch aufgewogen, daß die hier vorgetragenen Methoden vom Verfasser selbst oder wenigstens in seinem früherem Institut gründlichst auf ihre Brauchbarkeit geprüft und durchgearbeitet worden sind und als klassischer Bestand der Quantitativen Analyse für den Unterricht sowohl wie für die Praxis ihre Geltung auch künftig behaupten werden.

Was der Verf. in der Einleitung aus reicher Lehrerfahrung heraus grundsätzlich über den Arbeitsstil des quantitativen Analysierens ausführt, kann dem angehenden Chemiker nicht warm genug ans Herz gelegt werden.

Nebenbei eine Bemerkung: Der Inhalt des Buches erstreckt sich aus guten Gründen auf gravimetrische (und elektroanalytische) Methoden; Maßanalyse und Gasanalyse sind bekanntlich schon in anderen, von Cl. Winkler begründeten und von O. Brunck fortgeführten Lehrbüchern behandelt worden. In Anbetracht dessen wäre wohl an Stelle der vorliegenden weitergreifenden Buchüberschrift der Titel „Gewichtsanalyse" zutreffender gewesen.

H. Menzel (Dresden).

Schwimmaufbereitung. Von Priv.-Doz. Dr. F. W. Petersen-Freiberg. XII u. 337 Seiten mit 93 Abb. u. 36 Zahlentafeln. (Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 36.) (Dresden und Leipzig 1936, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis RM 18.—, geb. RM 19.50.

Nach einem kurzen Überblick über die Geschichte und den derzeitigen Stand der Schwimmaufbereitung beschreibt der Verfasser die wichtigsten Typen der Schwimmgeräte. Dann folgt eine eingehende Behandlung der Theorie der Flotation. Dieser Abschnitt, der fast die Hälfte des ganzen Buches ausmacht, gibt dem Werk den Charakter. In objektiver Weise setzt sich der Verfasser mit allen Theorien und Vorstellungen auseinander; die kolloid- und kapillarchemischen Einflüsse nehmen dabei den breitesten Raum ein. So entsteht eine ausgezeichnete Darlegung der vielen wissenschaftlichen Arbeit, die bereits in das Problem gesteckt worden ist. Es erweist sich, daß eine allgemeingültige theoretische Erklärung für die Vorgänge bei der Schwimmaufbereitung nicht möglich ist, und daß es fast sinnlos erscheint, eine solche einheitliche theoretische Deutung anzustreben, ein Umstand, auf den früher z. B. auch Wo. Ostwald bereits hinwies.

In zahlreichen Fällen der Darlegung der verschiedenen bei der Flotation wirksamen Einflüsse holt der Verfasser weit aus, das Buch erhält an diesen Stellen geradezu den Charakter eines Leitfadens der physikalischen Chemie (z. B. in den Abschnitten über das Massenwirkungsgesetz, die Dissoziation der Elektrolyte, die Löslichkeit, die Komplexverbindungen u. a.). Der Klarheit der Gesamtdarstellung des Problems wird damit ein wesentlicher Dienst geleistet, insbesondere wird auch das Verständnis bei den Lesern gefördert, die chemischen Problemen etwas ferner stehen.

An die theoretischen Erörterungen schließt sich eine ausführliche Kennzeichnung der Physik und Chemie der Schwimmittel. Den Schluß des Buches bildet eine vorzügliche Literaturübersicht.

Im Hinblick darauf, daß die Fortschritte auf diesem Gebiet weniger von apparativer als von physikalisch-chemischer Seite zu erwarten sein werden, wird das Buch in weiten Kreisen der Flotationsfachleute sehr begrüßt werden; dem Leserkreis dieser Zeitschrift ist es als wertvolle Bereicherung der kapillar- und kolloidchemischen Literatur bestens zu empfehlen.

Kellermann.

Allgemeine und technische Elektrochemie nichtmetallischer Stoffe. Von Robert Müller. 440 Seiten, 125 Abbildungen. (Wien 1937, Verlag Jul. Springer.) Preis RM 30.—.

Im Anschluß an seine im Jahre 1932 erschienene „Allgemeine und technische Elektrometallurgie" hat der bekannte Verf. an der Montanistischen Hochschule Leoben ein Werk herausgebracht, für das im Hinblick auf die steigende Bedeutung der technischen Elektrochemie trotz vorhandener anderer Monographien ein entschiedenes Bedürfnis vorliegt.

Der Stoff ist gegliedert in: Anodische Abscheidung der Metalloide (Wasserelektrolyse, Chloralkalielektrolyse, Brom, Jod, Fluor, Hypochlorit und Chlorat), kathodische Reduktion nichtmetallischer Stoffe (Metalle, Metalloide), Organische Reduktion, Anodische Oxydation, Elektrophorese, Elektroendosmose und Elektrodialyse.

In einer sehr klaren Darstellung werden diese Gebiete ausführlich erörtert. Die Arbeiten der letzten Jahre sind mit berücksichtigt, es sei hier nur hingewiesen auf die Druckelektrolyse, Erzeugung von schwerem Wasserstoff, Eloxieren usw. Ein sehr reichhaltiges Literaturverzeichnis, klare Abbildungen und eine straffe Gliederung dienen weiterhin dazu, das vorzüglich ausgestattete Buch allen Interessenten zu empfehlen.

Fr. Müller.

Grundriß der Anorganischen Chemie. Von Dr. Heinrich Remy, a. o. Prof. a. d. Hansischen Universität. Mit 31 Abbildungen und 2 Tafeln. (Leipzig 1937, Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis brosch. RM 6.80, geb. RM 8.80.

Diesem Buch hat der Verf. eine doppelte Aufgabe gestellt. Dem Chemiestudierenden soll es, die Experimentalvorlesung begleitend, die ersten Grundlagen der anorganischen und allgemeinen Chemie vermitteln, von denen aus er mit Erfolg zu ausführlicheren Lehrbüchern, wie dem bekannten aus der Feder des gleichen Autors, greifen kann. Nichtchemikern aber, die die Chemie nur in beschränktem Umfang als Hilfswissenschaft betreiben, soll es ein knapper und wohlverständlicher Grundriß des für sie Wesentlichen sein.

Die besonderen Merkmale des Buches bestehen darin, daß das Tatsachenmaterial der Anorganischen Chemie möglichst eingegrenzt, das Hauptgewicht vielmehr auf allgemeine Zusammenhänge und Gesetzmäßigkeiten gelegt wird, die der Verf. mit viel pädagogischer Erfahrung aus anschaulicher Beobachtung herleitet, um später vielfach ihre Anwendung zu zeigen.

Die Darstellung knüpft nach einem Eingangskapitel „Kraft und Stoff" an des Menschen nächste chemische Umgebung, an Luft und Wasser an und führt im I. Teil in fundamentale Vorstellungen und Gesetze der Chemie ein. Die Behandlung der Nichtmetalle (II. Teil) und der Metalle (III. Teil) leitet durch die Gruppierung des Stoffs und durch — besondere Erwähnung verdienende — zusammenfassende Rückblicke auf die einzelnen Elementgruppen bereits implizite auf das Periodische System hin. Nachdem so der Studierende eine gute Übersicht über die anorganischen Stoffe gewonnen hat, wird im letzten Teil des Buches das Periodische System als solches eingehender erörtert, werden die aus dieser natürlichen Systematik der Elemente hervorgehenden Gruppenbeziehungen in bemerkenswerter Vertiefung entwickelt, wobei sich Gelegenheit findet, mancherlei aus der Chemie der in den vorderen Teilen noch nicht erwähnten Elemente nachzutragen. Die beiden Schlußkapitel (Radioaktivität; Atombau, Valenz, Kristallstruktur) geben endlich einen ersten knappen Einblick in die neueren und gegenwärtigen Probleme der allgemeinen Chemie.

Das wohlgelungene Buch, das mit den genannten Vorzügen noch den eines erfreulich mäßigen Preises verbindet, wird seinen Zweck bestens erfüllen.

H. Menzel (Dresden).

Raumchemie der festen Stoffe. Von Prof. Dr. Wilhelm Biltz (Hannover und Göttingen). X, 338 Seiten mit 54 Abbildungen im Text und 1 Tabellenbeilage. (Leipzig 1934, Verlag Leop. Voß.) Preis RM 22.50, geb. RM 24.—.

Die vorliegende Monographie stellt im Rahmen der seit vielen Jahren unter dem Obertitel „Über Molekular- und Atomvolumina" laufenden Reihe von Veröffentlichungen des Verf. und seiner Hannoveraner Mitarbeiter keine bloße Zusammensetzung seitheriger Ergebnisse dar, sondern einen in seinen wesentlichen Teilen durchaus neuen, das gesamte angehäufte Erfahrungsmaterial erfassenden, ergänzenden und auswertenden Beitrag dar. Dieser erforderte aber, weil über das Format einer Zeitschriftenabhandlung weit hinausgewachsen, eine gesonderte Buchveröffentlichung; eine solche findet auch bequemer über den Leserkreis eines chemischen Fachblattes hinaus Zugang zu Vertretern der Grenzgebiete, wie Mineralogen, Physikern, Kristallographen, die nicht weniger vom Inhalt berührt werden.

Die Grundfrage der Raumchemie der festen Stoffe nach der Volumensadditivität der Bestandteile in chemischen Verbindungen reicht, wie der historische Rückblick in der Einleitung zeigt, weit zurück, ist im Lauf der Zeit immer wieder aufgeworfen worden und konnte endlich unter den Händen von W. Biltz und seiner Schüler, die ausdrücklich als Mitbearbeiter des Buches zeichnen — in hervorgehobener Unabhängigkeit von der Kristallstrukturlehre, ihren Kugelvorstellungen und Radienbeziehungen, also ohne Rücksicht auf die jeweiligen geometrischen Lagerungen der Bausteine — zu einem Näherungsverfahren ausreifen, das in dem „Volumsatz" wiedergegeben wird: „Die Raumbeanspruchung eines festen Stoffes läßt sich angenähert als Summe einzelner Inkremente darstellen, die in sinngemäßer Beziehung zum Zustande der Einzelpartikel des Stoffes stehen."

Die Biltz'sche Raumchemie gründet sich auf ein breites Fundament experimenteller Daten, die im 1. Teil des Werkes in ungemeiner Vielseitigkeit und Reichhaltigkeit (ca. 1800 Stoffe, darunter viele Messungen aus dem Hannoverschen Institut!) mit eingehenden Literaturausweisen nach Dichten, Molvolumina $M.V_t$ und auf 0^0 abs. korrigierten Molvolumina $M.V_0$ zusammengestellt wurden.

Der 2. Teil des Buches entwickelt auf dieser Voraussetzung die allgemeine Raumchemie fester Stoffe, die im genannten „Volumsatz" ausmündet. Erörtert werden die Grundlagen der Auswertung (Beeinflussung der At.- und Molvolumina durch Feldwirkungen und Packungseffekte; Vergleich der Molvolumina nach Linearbeziehungen), die Ableitung der Rauminkremente von Kationen und Anionen, insbesondere auch Raumänderungen bei Übergängen Ion→Atom, Kation→Atom→Anion usw., Inkremente der intermetallischen Verbindungen; weiterhin die Gleichräumigkeit, das Theorem der bevorzugten Volumina und in Gegenüberstellung die Gültigkeit der Näherungsregeln von der Radien- und Volumenadditivität.

Ein dritter Teil behandelt die spezielle Raumchemie einiger fester Stoffe, darunter die Volumeneigenschaften tiefsiedender Substanzen und organischer Stoffe, Packungseffekte bei Sauerstoff- und Fluorverbindungen, endlich die Raumchemie einiger Komplexverbindungen.

Mit seinem Buch hat der Verf. ein ungemein umfang- und bedeutungsreiches Teilgebiet seines Schaffens zu einem derzeitigen Abschluß gebracht. Dank und hohe Anerkennung verdienen einmal die Bereitstellung und Sichtung eines erstaunlich weitreichenden Zahlenmaterials, noch mehr aber dessen Verwertung und Gestaltung zu einer umfassenden Lehre von den räumlichen Gesetzmäßigkeiten der festen Stoffe, die hier ein Führender in der modernen Chemie aus souveränem Überblick in meisterlicher Klarheit und in geistvollem Vortrag entwickelt. Das Werk wird auf die chemische Forschung wie auf die vieler Grenzgebiete anregend und befruchtend fortwirken.

H. Menzel (Dresden).

Anorganisch-chemisches Praktikum für Studierende der Chemie und anderer naturwissenschaftlicher Fächer. Von Wilh. Manchot. VIII, 103 Seiten, 15 Abb. (Dresden und Leipzig 1935, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 4.30.

Das Büchlein soll eine Anleitung zum anorganisch-

chemischen Einführungspraktikum geben, wie es der Verf. während seiner Amtszeit an der Technischen Hochschule München abgehalten hat. Nach welch unterschiedlichen Gesichtspunkten sich auch das sogenannte Anfängerpraktikum ausrichten läßt — und hiervon zeugt schon die verhältnismäßig reiche Auswahl neuerer Leitfäden ähnlicher Art! —, so ist im vorliegenden Unterrichtsgang die langjährige persönliche Lehrerfahrung des Verf. niedergelegt. Die Folge der Aufgaben, die vom Leichteren zum Schwereren fortschreitet und den Studierenden in möglichst einfachen und anschaulichen Versuchen Bekanntschaft mit den wichtigsten Grundstoffen, Säuren und Basen, Metallen und Nichtmetallen machen läßt und ihn dabei bereits auf einige allgemeine Gesetze und einfache Analysenbeispiele vorbereitet, entspringt erprobten didaktischen Erwägungen und vermittelt ihm eine Grundlage, von der aus er erfolgreich das eigentliche analytische und präparative Arbeiten, diese Hauptgebiete des anorganisch-chemischen Praktikums betreten kann.

Das Büchlein ist einseitig bedruckt, so daß seine Benützer, d. h. Studierende der Chemie, aber auch anderer naturwissenschaftlichen Fächer bei der Durcharbeit an Ort und Stelle ihre Beobachtungen notieren können. H. Menzel (Dresden).

The diffusion of electrolytes. Von Jan Joop Hermans. 95 Seiten mit 8 Abbildungen. (Den Helder, Holland, 1937, Uitgever V. H. C. de Boer jr.)

Diese Leidener Dissertation ist dadurch für die Praxis wertvoll, weil sie sich nicht auf ideale Lösungen (Nernst) beschränkt. Es wird die Aktivitätentheorie von Debye und Hückel hinzugezogen, ferner der elektrophoretische Effekt, d. h. die hydrodynamische (durch die umgebende Flüssigkeit hindurch vermittelte) gegenseitige Beeinflussung der Ionen. Fremde und eigene Zahlenwerte für die Diffusion eines einzelnen Elektrolyten zeigen, daß die Theorie für Konzentrationen zwischen 0,01—0,03 n brauchbar ist.

Im zweiten Teil wird die gleichzeitige Diffusion von zwei Elektrolyten behandelt, z. B. einer Mischung von HCl und NaCl in Wasser. Oder es diffundiert NaCl in eine sehr verdünnte NaOH-Lösung, wobei Phenolphthalein als Indikator dient.

R. E. Liesegang.

Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Von Carl Urbach. VIII, 204 Seiten mit 39 Abbildungen im Text und 51 Tabellen. (Wien 1937, Verlag von Emil Haim & Co.) Preis RM 13.20, geb. RM 15.—.

Nachdem vor Jahrzehnten für die Trinkwasseranalyse in den kolorimetrischen Methoden eine Schnellanalyse entstanden war, die durch die Erfassung kleinster Konzentrationen sich als besonders wertvoll erwies, ist ein ähnlicher Fortschritt neuerdings der von C. Pulfrich begründeten Kolorimetrie ohne Vergleichslösung zu verdanken. Verf. hat die für die Trinkwasseranalyse erforderlichen Methoden gesammelt und in einheitlichen Arbeitsvorschriften mit ausführlichen Tabellen, vielfach auf Grund eigener Laboratoriumsarbeit, dargestellt. Dies ist der Kernteil der als „praktischer Laboratoriumsbehelf" gedachten Monographie. Ihm geht eine genaue Beschreibung des Pulfrich-Photometers voraus. Dem Hauptteile schließt sich ein drittes Kapitel an, in dem diejenigen klassischen, kolorimetrischen, mit Vergleichslösung arbeitenden Methoden angegeben werden, für die noch keine photometrischen Verfahren bekannt sind; den Schluß bilden einige im Wasserlaboratorium unentbehrliche, nicht-kolorimetrische Methoden, so daß der Inhalt des Buches über den Rahmen seines Titels hinausgeht. Die photometrischen Untersuchungen der Nutz- und Trinkwässer erstrecken sich auf: Ammoniak, Nitrite, Nitrate, Kieselsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure neben Phosphorsäure, Sulfate, freies Chlor, Alkalien, Erdalkalien, Eisen, Mangan, Aluminium und Blei; kolorimetrische Vorschriften und Vergleichslösungen werden für Schwefelwasserstoff, Jodide, Bromide, Chloride, Kupfer, Zink gegeben. Auch die Michaelissche p_H-Bestimmung wird beschrieben. Das Buch ist ein Zwillingswerk zu der Monographie desselben Verfassers: Stufenphotometrische Absorptionsbestimmungen in der medizinischen Chemie, und verdient eine ebenso gute Aufnahme wie dieses.

F. Löwe.

La perméabilité en physiologie et en pathologie générale. Von Ernst Gellhorn und Jean Régnier. 928 Seiten. (Paris 1936, Verlag Masson & Co.) Preis 160 frs.

Als Grundlage diente die 1929 bei Julius Springer erschienene deutsche Ausgabe, die in der Kolloid-Z. 47, 191 besprochen wurde. Gellhorn hat sie teilweise ergänzt. Wenn aber das Werk jetzt mehr als den doppelten Umfang hat, so ist das auf die vielen Ergänzungen zurückzuführen, die der Leiter des Pharmazeutischen Instituts in Paris beigetragen hat, der sich bescheidenerweise nur als Übersetzer bezeichnet. Da man durch ihn auch viele französische und belgische Arbeiten kennen lernt, die Gellhorn unbekannt waren, wird das verhältnismäßig billige Buch auch Besitzern der deutschen Ausgabe nützlich sein. Nur werden sie das alphabetische Inhaltsverzeichnis vermissen.

Auch dieses Mal ist wieder an mehreren Stellen (z. B. S. 319) davon die Rede, daß Quellung der Kolloide der Zellwand (im Anschluß an Hofmeister's Kationenreihe) eine Förderung der Permeabilität bringt. Und wieder wurden (S. 366) gegenteilige Bemerkungen von Lloyd (1915) und Free (1918) verworfen. Deshalb sei darauf hingewiesen, daß tatsächlich in Modellversuchen eine Quellung zur Verminderung der Permeabilität führen kann: Nach Eugen Albert ist eine scheinbar vollkommene geschlossene Gelatineschicht für absoluten Alkohol durchlässig, nicht aber für schwach wasserhaltigen. Denn im Wasser des letzeren verquellen die beim Trocknen der Gelatineschicht entstandenen feinen Poren und schließen sie für den Alkohol. Es sei hinzugefügt, daß Öle ebenfalls durch solche unverquollene Poren durchtreten, gerade deshalb, weil sie keine Quellung herbeiführen können. Und wären die Verfasser auf die biologisch auch wichtigen Durchlässigkeiten für gasförmige Stoffe eingegangen, so wäre ihnen wahrscheinlich aufgefallen, daß Formaldehyd in der Gasform rascher Gelatine- und andere Eiweißschichten durchdringt als in Form der wässerigen Lösung. Denn in letzterer erfolgt trotz der Gerbung eine gewisse Quellung.

In Gellhorn's Werk fehlte ganz der Hinweis auf die Emulsionstheorien des Protoplasmas oder seiner Grenzschicht. Für die Durchlässigkeit wäre es von grundsätzlicher Bedeutung, ob eine Emulsion von Öl in Wasser oder von Wasser in Öl vorliegt. Im Anschluß an H. Süllmann (1933) geht jetzt Régnier (S. 803) kurz auf die Möglichkeit eines reversiblen Emulsionsumschlags durch Narkotika ein.

Die Verfasser nehmen mit Recht an, daß die

Protoplasmaoberfläche anders gestaltet sei als das Innere. Indem sie hiermit die Membrantheorie verfechten, wenden sie sich gegen M. H. Fischer u. a., die sich — vielleicht ohne das selber erkannt zu haben — nur deshalb als Gegner einer Protoplasmamembran bezeichnet haben, weil sie etwas wie eine Osmometermembran (wie Ferrozyankupfer) bei der Zelle (mit Recht) ablehnten. Es ist nun auch bei Anerkennung der Besonderheit der Grenzschichten noch eine andere Möglichkeit vorhanden, die in einer Neuauflage Erwähnung verdient: Bei Diffusionen mit chemischer Umsetzung im gallertigen Medium sind Ergebnisse möglich, die den Eindruck erwecken, als handele es sich um Wirkung von Membranen, obgleich solche fehlen. Diese Vorgänge sind deshalb besonders verwickelt, weil dabei sichtbare Membranen entstehen können, die aber ziemlich bedeutungslos sind. Auch seitdem der Begriff des „stady state" eingeführt ist, spielt das Dynamische eine größere Rolle für das Permeabilitätsproblem.

R. E. Liesegang.

Einführung in die theoretische Physik. Von R. Fürth. XIV, 483 Seiten. (Wien 1937, Verlag Julius Springer.) Preis RM 18.—, geb. RM 19.80.

Dieses Lehrbuch unterscheidet sich von dem bisher üblichen und noch bewährten Gang des Unterrichts durch die bevorzugte Behandlung und Verwendung der Statistik. Die beim heutigen Stand unvermeidliche Folge dieses Verfahrens ist im Fürthschen Lehrbuch auch sofort zu sehen: Die schwierigen Kapitel stehen am Anfang, die „normale" theoretische Physik beginnt erst mit Kapitel VII, die Thermodynamik kommt erst hinter der Wellenmechanik. Eine solche Anlage ist ein interessanter Versuch; aber ich weiß nicht, ob es richtig ist, Studenten als Versuchskaninchen zu gebrauchen. —

Manches, was in Teil I „Aufgabe und Methode der theoretischen Physik" gesagt ist, entspricht nicht der Ansicht des Ref. über das Wesen der naturwissenschaftlichen Forschung und auch nicht über den Stand der gesicherten Erkenntnis (s. z. B. S. 9 oben!).

W. Gerlach.

Patent-Teil.

Herausgegeben von Patentanwalt Dr. phil., Dr. techn., Dipl.-Ing. J. Reitstötter, Berlin-Steglitz.

Die neuzeitlichen Verfahren der Gasentschweflung.

Von Dr.-Ing. Bruno Waeser (Strausberg b. Berlin).

(Eingegangen am 12. November 1937.)

Es darf hier als bekannt vorausgesetzt werden, daß man in den Anfängen der Leuchtgasindustrie, d. h. um 1806, nach einem Vorschlag von Clegg durch Waschen mit Kalkmilch entschwefelte, dann nach dem Brit. P. 4142 (1817) von Philips festen gelöschten Kalk dazu benutzte und erst seit 1864 nach dem Vorbild von Laming zu feuchten eisenoxydhydrathaltigen Massen bzw. nach Howitz (um 1863) zu hydratischen Eisenerzen überging. Wenn wir an die wichtige Anregung von Lux (DRP. 16456, 18174) erinnern, der die schwach alkalihaltigen Rotschlämme der Bauxitverarbeitung auf Tonerde als Reinigungsmassen (Luxmasse) einführte, dann ist etwa das gekennzeichnet, was in chemischer Beziehung über die festen eisenoxydhaltigen Gasreinigungsmassen der Vorkriegszeit zu sagen ist. Wenn auch dem alten Kasten-Verfahren durch das Vorgehen von Valon — Zusatz von 1,5 Proz. Luft zum Gas, um Absorption und Regenerierung in einen Arbeitsgang zusammenzuziehen — bereits ein Teil seiner Umständlichkeit genommen worden war, so blieb es doch nach wie vor recht platzraubend, unbequem und hinsichtlich der oft wenig ausgiebigen Berührung zwischen dem zu reinigenden Gas und der Festmasse dauernd verbesserungswürdig.

Man hat daher frühzeitig an Waschverfahren gedacht, ohne daß man damit zunächst trotz vielfacher Großversuche einen durchschlagenden Erfolg zu erzielen vermochte, wenn man von der bereits oben erwähnten Verwendung von Kalkmilch (z. B. nach Poetter auf Zeche Viktor in Rauxel) absieht. Wir können an dieser Stelle davon Abstand nehmen, auf alle die vielen Patente und Vorschläge einzugehen, die darin gipfeln, Eisenverbindungen in neutraler, alkalischer oder saurer Aufschlämmung bzw. Lösung zu verwenden oder Lösungen, die andere Schwermetalle oder Erdalkalien enthalten, zur Schwefelauswaschung aus Gasen heranziehen.

Es mag vielmehr genügen, neben der Wirkung der Eisenoxydhydratmassen die Methoden von Burkheiser (1907) und von Feld (1907—1912) näher zu umreißen, weil sie Ausgangspunkte für das Verständnis vieler heutiger Verfahren sind. Die Notwendigkeit wurde dauernd stärker, nicht nur das eigentliche Leuchtgas, sondern auch die für Fernversorgung und für chemische Zwecke stark in Aufnahme kommenden Kokereigase sowie die riesenhaften Mengen sonstiger technischer Gase, von denen insbesondere Wasserstoff für die Synthese von Ammoniak, Methanol, Benzin und Öl erwähnt sei, wirksam zu entschwefeln.

Wenn sich festes Eisenoxydhydrat mit Schwefelwasserstoff allein umsetzt, dann entsteht neben Wasser Ferrisulfid. Ist jedoch gleichzeitig Ammoniak anwesend, dann bildet sich unter Reduktion aus dem Ferrisulfid Schwefeleisen und Schwefel. Im technischen Leuchtgasreiniger verlaufen beide Vorgänge stets nebeneinander, indem auf 1 cbm Schwefelwasserstoff 222 kcal frei werden. Die unter Anfeuchten bei gleichzeitiger Einwirkung von Luftsauerstoff vor sich gehende Wiederbelebung der erschöpften Masse spielt sich bekanntlich in der Weise ab, daß aus den Eisensulfiden Eisenoxydhydrat rückgebildet wird, indem sich Schwefel abscheidet (je cbm ursprünglich absorbiertem Schwefelwasserstoff werden dabei 2160 kcal frei). Mit einem Schwefelgehalt von annähernd 50 Proz. (neben Zyanverbindungen als sog. Blau) wird die Masse dann abgegeben, um außer auf Zyanide auf Schwefel bzw. Schwefeldioxyd (und Schwefelsäure) verarbeitet zu werden.

Das Verfahren von K. Burkheiser ist u. a. in den DRP. 212209, 215907, 217315, 223713, 236757

und 254351, die wiederum mit den DRP. 235870, 239678, 249001 (Regenerierung der Reinigungsmasse) einerseits und mit den DRP. 262979, 263593 und 279262 (alkalische Eisenoxydhydrataufschlämmung) anderseits zusammenhängen, niedergelegt. Das gekühlte, entteerte Gas wird, vereinigt mit den aus dem Kondenswasser stammenden Ammoniak, Zyan und Schwefelwasserstoff, bei großer Gasgeschwindigkeit in einem verhältnismäßig kleinen Reiniger von Schwefelwasserstoff und Zyan befreit. Die Reinigungsmasse soll durch vorsichtiges Rösten von Raseneisenerz erzielt werden. Die auf diese Weise von Wasser und organischen Resten freigemachte Masse soll so locker und aktiv sein, daß 1 cbm ohne Regenerierung 20000 cbm normales Leuchtgas reinigen kann. Die Wiederbelebung erfolgt durch soviel Luft im Kasten selbst, daß unter starker Selbsterwärmung (s. o.) Schwefeldioxyd entsteht (aus Zyan bildet sich Ammoniak). Nach dem Herauslaugen der gebildeten Sulfate ist die Masse von neuem gebrauchsfertig. Aus dem Schwefeldioxyd entsteht durch ammoniakalische Lauge Ammonbisulfit, dessen Lösung nunmehr in einem Wäscher und Sättigungskasten zur Befreiung des aus dem Raseneisenerz-Reiniger entweichenden, entschwefelten Gases dienen soll. Im Sättiger scheidet sich dabei festes Ammonsulfat aus, das entweder selbst als Dünger zu verwenden ist oder zu Sulfat oxydiert werden muß. Das geistreiche Verfahren ist vornehmlich an der Art der Trockenreinigung und zweitens an der Schwierigkeit gescheitert, die verschiedenartigen Reaktionen störungsfrei zu einem Ganzen zu vereinen. Burkheiser hat dann 1911/1912 in etwas auf eine Anregung von Burschell (DRP. 170134) zurückgegriffen. Dieser hat meines Wissens als Erster mit alkalischen Eisenoxydlösungen entschwefelt, indem er sich der Tatsache bediente, daß Eisenoxydsalzlösungen nach dem Versetzen mit Weinsäure, Zucker oder dergleichen zwar nicht mehr durch ätzende oder kohlensaure Alkalien, aber doch noch durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Burkheiser hat einfach Eisenhydroxyd in einem rotierenden Wäscher in derartiger Alkalilösung suspendiert und nun das zu entschwefelnde Gas zur Einwirkung gebracht. Es entsteht unlösliches Schwefeleisen, das für sich in üblicher Weise regeneriert wird, während ein eigentlicher Verbrauch an Alkali nicht stattfinden soll. Aber auch dieser Prozeß hat bisher nicht das gehalten, was er versprach, weil daneben andere Eisenschwefelalkali-Verbindungen und Polysulfide auftraten, deren Entstehung zu oft erheblichen Alkali- und Schwefelverlusten führte. W. Burkheiser, der Bruder des 1917 verstorbenen K. Burkheiser, hat 1926 von den zahlreichen Schwierigkeiten berichtet und zusammenfassend die Ansicht geäußert, daß diese zu überwinden seien, wenn man eine moderne Großversuchsanlage bauen könnte.

W. Feld hat zunächst die Bildung von Schwefel beim Zusammenführen von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in einem Lösungsmittel für Schwefel studiert (DRP. 202349; Brit. P. 2719/1918; USA.P. 927342; Franz. P. 389438) und hat weiterhin gezeigt, daß man diese beiden Gase auch unter Mitwirkung von Verbindungen eines Metalls (Zn, Mn, Fe) zur Reaktion bringen kann, dessen Sulfid unlöslich, aber durch Schwefeldioxyd zerlegbar ist (Brit. P. 3061/1909; USA. P. 985667). Aus diesen Vorstufen und den verschiedenen Patenten betr. Gaswaschung (DRP. 176746, 185419, 192553, 214070, 214662, 219310, 219771) entwickelte sich schließlich 1909 das eigentliche, vielfach beschriebene Polythionatverfahren von W. Feld (DRP. 232349, 237607, 271105, 272474, 272475, 314627, 325652, 339612; Brit. P. 157/1912, 10147/1912; Franz. P. 432590, 457853; USA. P. 1011043, 1079291, 1127219; Belg. P. 184598). Nach dem DRP. 237607 (1909) werden Verbindungen des Zinks, Mangans, Eisens usw. so mit Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd umgesetzt, daß nicht wie beim Brit. P. 9432/1899 Metallsulfide entstehen, sondern daß lösliche Metallthionate zu Trägern der weiteren Reaktionen werden. Wenn beispielsweise aus einer Eisenvitriollösung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff Ammonsulfat und Schwefeleisen gebildet werden, dann kann letzteres mit Schwefeldioxyd Eisenthiosulfat und Schwefel oder Eisentetrathionat liefern. Thiosulfat und Tetrathionat gehen mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff in Schwefeleisen und Ammonthiosulfat bzw. Ammontetrathionat über. Haben sich die Filtrate zu 30—40 Proz. mit derartigen Ammonsalzen angereichert, dann werden sie unter Einleiten von Schwefeldioxyd erhitzt, wobei insbesondere Ammonsulfatlösung und körniger Schwefel als erwünschte Enderzeugnisse auftreten. Das vorbeschriebene Gesamtverfahren ist durch die späteren DRP. 271105, 272474 (1911) und 272475 (1912) dahingehend vereinfacht worden, daß man nicht mehr mit Schwermetallsalzen, sondern mit Polythionaten des Ammionaks, der Alkalien oder Erdalkalien arbeitet. Das Ammontetrathionat, auf das es hauptsächlich ankommt, reagiert mit Ammoniak unter Bildung von Ammonsulfat, Ammonthiosulfat und Schwefel, gibt mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff Ammonthiosulfat neben Schwefel und geht mit Schwefelwasserstoff allein in Ammonthiosulfat, Schwefel und Wasser über. Ammonthiosulfat endlich bildet mit Schwefeldioxyd und Schwefel glatt Tetrathionat zurück. Die Aufarbeitung der genügend angereicherten Waschlaugen erfolgt wie oben durch Einleiten von Schwefeldioxyd (40—65 Grad) und Erhitzen bis zum Kochen. Der körnig abgeschiedene Schwefel ist recht rein und die Ammonsulfatlösung mindestens 40proz. — Das schöne Feld'sche Polythionatverfahren ist letzten Endes an der Vielzahl der Umsetzungen, die nebeneinander verlaufen sollten, an der Empfindlichkeit gegenüber Schwankungen in der Gaszusammensetzung, an der nicht guten Wärmewirtschaftlichkeit und an Baustoffsorgen gescheitert.

Es liegt auf der Hand, daß bei den bisher geschilderten Verfahren, machen sie nun lediglich den Schwefel oder zusätzlich auch das Ammoniak im Sinne der Ammonsulfatbildung nutzbar, Kolloidfragen eine erhebliche Rolle spielen müssen. Das ist in der Tat der Fall und gilt in etwas auch für die noch zu beschreibenden neueren sowie neuesten Methoden. Mögen die hier nur in gröbsten Umrissen gestreiften Fragen auch der Betrachtungsweise des Kolloidchemikers auf den ersten Blick ferner liegen, so wird er dennoch bald erkennen, daß es bei der Gasentschwefelung reizvolle und wichtige Grenzgebiete zu durchforschen gibt. Die aktive Oberfläche der Eisenoxydhydratmassen der Trockenreiniger spielt beispielsweise eine bedeutsame Rolle, weil es von ihrer Beschaffenheit und Feinstruktur abhängt, ob sich die Umsetzungen glatt abspielen. Hat schon Lux (s. o.) gezeigt, daß ein geringer Alkaligehalt höchst anregend wirkt, so gilt das noch mehr von einer geeigneten Vorbereitung der Massen, die heute in vielen Fällen zu roh erfolgt und für die es dann gerade, weil sich an ihren Oberflächen lähmende Kolloidreaktionen voll-

ziehen können, recht rasch zu einem erheblichen Nachlassen ihrer anfangs guten Wirksamkeit kommt. Bei den Waschverfahren von Burkheiser und Feld ist die Möglichkeit zum Entstehen von Kolloidschwefel, wie ohne weiteres einzusehen ist, an vielen Stellen gegeben, und ein Teil der industriell verzeichneten Mißerfolge ist in der Tat auf die nicht genügende Beachtung der störenden Bildung von Kolloidschwefel bzw. Schwefelmilch zurückzuführen, einer Bildung, die namentlich stets dann vor sich gehen kann, wenn Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd zusammentreffen. Die kritische Prüfung der bisher beschriebenen Altverfahren lehrt also bereits, daß jede Fortentwicklung, will sie bleibenden Erfolg haben, zu einem guten Teil von den Erkenntnissen der Katalyse und der Kolloidchemie ausgehen muß.

Die soeben erwähnte Fortentwicklung im einzelnen an Hand des Schrifttums erörtern, das hieße, Hunderte von In- und Auslandspatenten anführen und zahlreiche sonstige Veröffentlichungen berücksichtigen. Es mag statt dessen hier genügen, die wichtigsten Phasen durch kurze Würdigungen der technisch in Erscheinung getretenen Vorschläge zu kennzeichnen.

Was zunächst die Gasentschwefelung mit festen Eisenoxydhydratmassen angeht, so ist dazu zu bemerken, daß sie in Sonderheit technisch-apparativ verbessert worden ist. Erwähnt sei nach amerikanischen Quellen die Großkokerei der Seaboard By Products Co. in New Jersey, die täglich 467000 cbm Überschuß-Kokereigas in 8 Kästen (2 Reihen von je 4 mit je 352 cbm Inhalt) reinigt und die Gesamtanlage durch Greifer, Kräne, Laufschienen usw. so weitgehend mechanisiert hat, daß der Kasteninhalt schnell umgepackt werden kann. Fritzsche hat in Brennstoff-Chemie **12**, 468 (1900), von Drehtrommel-Versuchen berichtet und Lambris hat gemäß Chemiker-Ztg. **1932**, S. 8, das platzsparende Turmverfahren von Lenze erwähnt. Die Vereinigung der ehemals nebeneinander stehenden Reinigerkästen zu Reinigertürmen, bei denen also die Einzelaggregate gewissermaßen übereinander angeordnet sind, ist heute vielfach eingeführt. Die Thyssen'sche Gas- und Wasserwerke G. m. b. H. in Duisburg-Hamborn extrahiert die ausgebrauchten Massen gemäß Demag-Nachrichten vom Februar 1933 mit Schwefelkohlenstoff, verarbeitet dann u. U. auf Gelbsalz und schaltet die so regenerierten Massen wieder in den Prozeß ein. Teerartige Verunreinigungen solcher Schwefellösungen lassen sich, wie die Ruhrgas A. G., Essen, gefunden hat, durch Behandeln mit Oleum zerstören. Die Ruhrbenzin A. G., Oberhausen-Holten, verwendet zur Entschwefelung von Synthesegas für Benzinherstellung nach Fischer-Tropsch Raseneisenerzmassen, erwärmt dann das Gas auf 250 Grad und reinigt zwecks Zerstörung von restlichem Schwefelkohlenstoff mit Gasmasse nach.

Es erübrigt sich, auf die sehr zahlreichen Vorschläge einzugehen, die von eisenoxydhaltigen Massen überhaupt Abstand nehmen und ihren Ersatz durch Hochofenschlacke, Fullererde, Zinkkarbonat, Alkali- oder Erdalkalimetalle, Braunkohle usw. vorschlagen. Dagegen seien die DRP. 442514, 453378 und 470844 von Raffloer erwähnt, die sich das Ziel setzen, die Reinigungsmassen in den Gasstrom einzustäuben. Das DRP. 547557, das Brit. P. 362805 sowie das Jugosl. P. 6344 sind apparativer Art und bezwecken hauptsächlich, die Kastenarbeit wirksamer zu gestalten.

Unter den ersten erfolgreichen Waschverfahren sei vor allem dasjenige der I. G. Farbenindustrie A. G. genannt, das mit seinen verschiedenen Abwandlungen u. a. in den DRP. 299163, 302555, 303292, 331322, 333755, 334524, 334525, 342795, 348408, 348409, 348410, 355191 und 368245 beschrieben wird. Das seit 1910 entwickelte Verfahren beruht darauf, Eisenhydroxyd in Alkalikarbonatlaugen durch Zusätze von Oxalsäure, Weinstein, Weinsäure, oxydiertem Zellpech, zähflüssiger Melasse oder dergleichen gewissermaßen kolloid in Lösung zu halten. Einige Vorschriften seien als Beispiele hierunter zusammengestellt:

DRP. 299163: 300 kg Pottasche, 135 kg 40prozentige Eisenchloridlösung, 600 Liter Wasser und 90 kg Oxalsäure mit Wasser auf 1 cbm auffüllen.

DRP. 303292: 200 kg Pottasche, 140 kg 40prozentige Eisenchloridlösung, 850 Liter Wasser und 5 kg Weinstein.

DRP. 331322: 200 kg Pottasche, 90 kg 40prozentige Eisenchloridlösung, 20 kg Rohweinstein und 10 kg Oxalsäure mit Wasser auf 1 cbm auffüllen.

DRP. 334524: 100 kg Natriumbikarbonat, 40 kg Eisenchlorid und 360 Liter Wasser.

DRP. 348409: 45 kg kalzinierte Soda, 5—10 kg Eisenchloridhydrat, 400—700 Liter Wasser, 10 kg Zellpech, Oxydation durch Chloreinleiten.

DRP. 348410: 40 kg kalzinierte Soda, 2 kg Eisenchlorid, 20 kg zähflüssige Melasse mit Wasser auf 1 cbm auffüllen.

DRP. 368245: 300 kg Kaliumbikarbonat, 97 Liter 40proz. Eisenchloridlösung, 700 Liter Wasser und 128 kg Oxalsäure mit Wasser auf 1 cbm auffüllen.

Nachdem sich Lösungen solcher Art in Waschtürmen mit den flüchtigen Schwefelverbindungen der zu reinigenden Gase (hauptsächlich kommt mit Wasserdampf konvertiertes Wassergas, d. h. ein Gemisch aus Wasserstoff, 25 Proz. Kohlendioxyd usw. in Betracht) beladen haben, werden sie in besonderen Oxydationstürmen unter Lufteinblasen regeneriert. Wenn es sich, wie im vorliegenden Fall, um kohlensäurehaltige Gase handelt, bleibt das sonst leicht ausfallende Eisenhydroxyd verhältnismäßig gut in Lösung, sind die Gase dagegen kohlensäurearm oder sogar kohlensäurefrei, dann muß man ihnen vor der Reinigung 2—10 Proz. Kohlendioxyd zusetzen. Zur Vernichtung organischer Kleinlebewesen, welche die Haltbarkeit der Laugen ungünstig beeinflussen, dienen nach DRP. 333755 Zusätze von Phenol, Kresol (je 2 g auf 1 Liter Lösung), Naphthol (0,2—0,5 g/Liter) oder dergleichen. Die Ausscheidung des Schwefels wird gemäß DRP. 342795 durch Zusatz einer geringen Menge Mineralöl stark begünstigt (z. B. 1 kg viskose oder verdickte Braunkohlenteerölfraktionen auf 100 bis 200 cbm Lauge). Der Hauptteil der erwähnten Patente war schon 1922/23 nicht mehr in Kraft; der Rest ist in den folgenden Jahren gelöscht, weil sich mehr und mehr Aktivkohleverfahren und verbesserte Waschmethoden einführten.

Eine sehr große Reihe von Patenten (DRP. 376633, 402093, 402736/38, 411951, 432501, 464006, 469021, 469316, 478140, 492522, 555845; Franz. P. 559014 bis 559017, 561121/2, 561255, 562082, 566317, 585786, 609556; USA. P. 1390037, 1524113, 1525140, 1542971, 1639905, 1653933, 1677304, 1689059,

1690437/38, 1700982, 1752382, 1792097, 1806370, 1822380, 1824103/4, 1840579, 1961255, 1971798, Brit. P. 190115/19, 200760, 207488, 208832, 209378; 235125, 235126, 241221, 241452, 280165, 286633, Kanad. P. 232598/602, 233326/31, 235163, 249365; 250760, 251764; Austr. P. 10236, 1360/1 (1926); rührt von der Koppers Co. in Pittsburgh und ihren Mitarbeitern her. Man hat zunächst in 1—2proz. Sodalösungen Eisen in Oxydform entweder bei Gegenwart meist organischer Stabilisatoren gelöst oder doch feinst verteilt suspendiert (erste Versuchsanlage der Seaboard By Products Co., New Jersey). Die Wiederbelebung der ausgebrauchten Lösungen durch Einblasen eines Luftstromes führt zur Bildung von Eisenoxydhydrat und Schwefel. Dieser scheidet sich primär in kolloider Feinheit aus und ballt sich erst später infolge eines Flotationsvorganges zu einer Schaumschicht zusammen, die auf der Waschlösung schwimmt und für sich in besondere Sammelbehälter abgezogen werden kann. Unter allmählicher Abstoßung der an den zum Teil kolloiden Schwefelteilchen haftenden Luftbläschen bilden sich hier starke Bodenschichten von Schwefel, den man in Filterpressen auf etwa 40 Proz. Feuchtigkeit entwässert und dann trocknet. Die Durchführbarkeit des ganzen Verfahrens hängt ausschlaggebend von der Oberflächenaktivität der benutzten Eisenoxyde und seine Wirtschaftlichkeit vor allem von der guten Verkäuflichkeit des gewonnenen Schwefels und in zweiter Linie von jener der Nebenerzeugnisse (Thiosulfat, Rhodanid, Zyanat usw.) ab. Dabei ist bemerkenswert, daß sich gerade der aus Gasen der Kohlendestillation usw. abgeschiedene Schwefel besonders gut zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen eignet, weil er fast immer geringe Spuren von Teerölen oder dergleichen in kolloider Bindung an Schwefel enthält. Das beschriebene Verfahren entschwefelt zu etwa 83,9 Proz. und verbraucht 0,685 kg Soda auf 1 kg Schwefelwasserstoff (Denver; Gase mit 1,2 g S je cbm).

Der Hauptnachteil dieses Seabord-Koppers-Verfahrens ist, daß bei ihm große Mengen Schwefelwasserstoff während der Regenerierung der Waschlösungen infolge ungenügender Aktivität der Eisenoxyde als solche entweichen. Es ist deshalb sowohl bei der Standard Development Co. (USA. P. 1525140 von Mann und Lebo), als auch bei der Pacific Gas and Electric Co. (Brit. P. 241221 von Yard) zur Einführung von Abänderungen gekommen (Thylox-Verfahren, s. u.). Bei letzterer arbeitete z. B. das ursprüngliche Koppers-Verfahren, als man es auf die sehr schwefelreichen Abgase der Leuchtgasherstellung aus Erdöl anwenden wollte, mangels Lähmungserscheinungen auch der besten Eisenoxyde ausgesprochen schlecht. Man konnte sich in San Francisco dadurch helfen, daß man in den sodaalkalischen Waschlaugen durch Zusatz von Nickelsulfat einen kolloiden Niederschlag von Nickelverbindungen erzeugte, der sich auch bei der Luftregeneration als geeignet und aktiv genug erwies, um große Mengen Schwefelwasserstoff glatt und sicher zu Schwefel oxydieren zu können. Die hohe Aktivität bleibt dem Katalysator lange Zeit hindurch erhalten, obwohl ständig ein Teil desselben infolge des Zyangehalts der Gase (2,3 g HCN je cbm) in das indifferente Doppelsalz $Na_2[Ni(CN)_4]$ übergeführt wird. Die zu reinigenden Rohgase (rund 5 g Schwefelwasserstoff je cbm) werden in San Francisco in fünf Waschtürmen durch Waschen mit der nickelhaltigen Sodalösung bis auf 0,1 g Schwefelwasserstoff je cbm entschwefelt. Die Wiederauffrischung der erschöpften Laugen durch Lufteinblasen geschieht in „Aktivatoren" unter inniger Durchmischung von Luft und Lösung. Das städtische Gaswerk San Francisco bedient sich dabei der sog. Feld- oder Konus-Type, die heute die eigentliche Apparatur des Großbetriebes ist. Ihre Wirksamkeit beruht im wesentlichen darauf, daß in einem Emulsionsbehälter (40 cbm) ein Zackenrand-Verteiler schnell genug in Umdrehung (89 pro Minute) versetzt wird, um die eingeführte Luft in die Lösung hineinreißen zu können. Der Schwefel schwimmt als Schaum oben, von wo er auch abgezogen wird. In San José (Kaliforn.) benutzt man den Sirocco- oder Korb-Typ mit vier übereinander liegenden Behältern, in welche die Luft mittels schnell rotierender (216 pro Minute) korbartiger Verteiler hineingesaugt wird. Der Schwefel bildet hier einen Bodenschlamm. Die städtische Gaszentrale Oakland (Ohio) verwendet Aktivatoren des Sack- oder Thionisiertyps, bei denen die Luft durch ein System schwerer Leinwandsäcke in der Flüssigkeit verteilt wird.

Die aus den Aktivatoren kommende Maische gelangt in Sammelbehälter, in denen sich Klarlauge und darauf schwimmender grauer Schwefelschaum voneinander trennen. Der Rohschwefelteig (etwa 30 Proz. Festgut) wird in Kelly-Pressen abfiltriert, ausgewaschen und als 4 cm starker Kuchen an der Luft getrocknet (50 Proz. Wasser, 3 Proz. Aschenbestandteile). Die praktischen Betriebsergebnisse sind folgende:

San Francisco: 85—100proz. Schwefelentfernung, Sodaverbrauch 0,48 kg je kg Schwefelwasserstoff.

San José: 75—95proz. Schwefelentfernung, Sodaverbrauch 0,526 kg je kg Schwefelwasserstoff.

Oakland: 70—85proz. Schwefelentfernung, Sodaverbrauch 0,530 kg je kg Schwefelwasserstoff.

Das Verfahren ist außer durch die bereits angeführten ferner noch durch die USA. P. 1719177, 1719180, 1719762, 1798912, 1799444, 1802580, 1806370, 1808938, 1809818, 1815933, 1817777, 1817778, 1819658, 1819833, 1827082, 1837493, 1841419, 1841421, 1841644 und 1844694 geschützt. — Das Thylox-Verfahren ist seit 1931 auch in Europa in Verwendung (Anlage für 240000 Tages-cbm Kokereigas mit 16 g H_2S/cbm auf der Ilseder Hütte durch die Heinrich Koppers A.G.); es arbeitet ähnlich, jedoch mit Natrium- oder Ammoniumthioarsenatlösungen (DRP. 611618) statt mit Zusätzen aus Metalloxyden.

Bei der Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H. Dortmund-Eving nahmen Gluud und Keller 1919 Versuche auf, die zur Ausarbeitung eines Reinigungsverfahrens mit alkalischen Eisenhydroxydaufschlämmungen unter Regenerierung durch Lufteinblasen führten (Versuchsanlage 1922 Zeche Tremonia durch C. Still, Großanlage Mont Cenis). Das entteerte, aber benzolhaltige Gas durchstreicht zunächst einen wahrscheinlich mit Ammonpolysulfidlösung beschickten Zyan-Rhodan-Wäscher und tritt dann in den Entschwefelungswaschturm ein. Außer komplexen Eisenzyaniden und (u. U.) Rhodanammonium enthält die mit Eisenvitriol angesetzte Mont Cenis-Entschwefelungslauge im Mittel 3,5 Proz. Ammonsulfat, 4,8 Proz. Ammonthiosulfat, 0,5 Proz. Ammoniak sowie 0,2 Proz. Eisen in Hydroxydform. Eine Schleuderpumpe bedient die teils gußeisernen, teils schmiedeeisernen Oxydeure, in die durch Düsen Preßluft (3 Proz. der verarbeiteten Gasmenge bei 40 Grad Temperatur) eingeblasen wird. Im Schwefelscheider trennen sich Schwefelschaum und Flüssigkeit. Der gewonnene Schwefel (Schleuder mit Vorlage),

enthält 60—70 Proz. S, 4—5 Proz. Fe als Hydroxyd, Wasser, Spuren von Berlinerblau, Teerbestandteile und 0,2 Proz. Ammoniak. Der Schleuderablauf (Absatzscheidegefäß und Ausgleichstopf) kehrt mit einem Ammoniakgehalt von etwa 2 Proz. in den Kreislauf zurück oder wird abgetrieben. Die vom Schwefelschaum befreite Lauge strömt über eine Schleuderpumpe aufs neue dem Entschwefelungswaschturm zu. Aus der erwähnten Schwefelvorlage entweicht Luft, die mit Schwefelsäure nachgewaschen werden muß, da sie im cbm 3 g Ammoniak enthält. Nach dem Stande von 1927 erforderte die Errichtung einer derartigen Entschwefelungsanlage (täglich 400000 cbm Gas mit 7 g S/cbm) RM. 215000.— für die Apparatur, RM. 35000.— für die Gebäude, je Schicht 2,5 Mann und je 24 Stunden 1762 kW sowie 12000 cbm Preßluft. Der Sodaverbrauch ist nach Gluud-Brodkorb der empfindlichste Punkt des Verfahrens; je 1000 cbm Gas beträgt er bei Viktoria-Lünen 3,8—7,5 kg, Mont Cenis 4,56 kg, Shamrock 4,63 kg und Fuchsgrube 3,5 kg bzw. nach Ferber 4 kg je 10 kg Schwefel. Als Ersatz des in den Schwefelschaum übertretenden Eisens kann außer Eisenvitriol auch Abbrand der Duisburger Kupferhütte A. G., Luxmasse von Friedr. Lux in Ludwigshafen oder Rotschlamm der Vereinigten Aluminium-Werke, Lautawerk, dienen (es sind 4,5—10 kg Eisenmasse je 1000 cbm Gas nötig).

Einen neuen aussichtsreichen Weg schlagen die Sachbearbeiter der Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H. Dortmund-Eving, um 1930/31 ein (Versuchsanlage in der Kokerei der Gewerkschaft Viktoria, Lünen). Sie berieseln den Gasstrom in einem Rhodanwäscher mit ammoniakalischer Schwefelsuspension und behandeln dann im Schwefelwäscher (unter Ausscheidung von schwarzem FeS) mit ammoniakalischer Eisenhydroxydaufschlämmung (etwa 3 g Fe/Liter). Ist diese Waschflüssigkeit erschöpft, dann leitet man in einem besonderen Behälter Schwefeldioxyd in sie ein. Die sich dort bildende, 35—40 Grad warme, 0,1—1 Proz. Ammonsulfit enthaltende Lösung wird von unten in einen Oxydeur eingeführt, durch den gleichzeitig Luft gedrückt wird. In der sich ergebenden Ammonthiosulfatlösung ist braunes Eisenhydroxyd suspendiert. Der Kreislauf wird so lange fortgesetzt, bis die Endlösung etwa 30 Proz. Ammonthiosulfat neben 5—10 Proz. Ammonsulfat aufweist. Man zersetzt dann unter Verwendung der entsprechenden Säuren, um Ammonsulfat, Ammonnitrat, Ammonphosphat oder Mischdünger (Vorwärmung auf 50 bis 70 Grad, 8 Stunden auf 95—100 Grad halten, Eindampfen) zu gewinnen.

An Vorschläge von Petit aus den Jahren 1911 bis 1913 knüpft ein von Dr. C. Otto & Co., Bochum, durchgearbeitetes neues Karbonatverfahren von Petit an (Belg. P. 255993; Brit. P. 345873; DRP. 471042, 502908, 539733; vgl. Ung. P. 102785), demzufolge das Gas z. B. mit Pottaschelösung so lange gewaschen wird, bis sich diese unter Bildung von Kaliumbikarbonat und Kaliumhydrosulfid erschöpft hat. Regeneriert wird unter Einleiten von Kohlensäure; der sich abspaltende Schwefelwasserstoff wird in Claus-Öfen verbrannt. Neben Schwefelwasserstoff werden nach Lorenzen auch 60—80 Proz. des flüchtigen organisch gebundenen Gasschwefels entfernt.

Sehr wirksam ist die von Franz Fischer 1927/28 empfohlene Gasentschwefelung mit Ferrizyankaliumlösung, deren elektrolytische Wiederaufbereitung jedoch leider 3,4 kWh je kg Schwefel erfordert (DRP. 454772; Franz. P. 653503; vgl. auch DRP. 502883, 503118, 504501, 514666, 534365).

Die umfangreichen Arbeiten der Heinrich Koppers A. G. mit Hansen u. a. (DRP. 504777, 513953, 536428, 538392, 545829, 552289, 557989, 557990; Brit. P. 299302, 299765, 301061, 307903, 340663, 343493, 356739; Franz. P. 661507, 662709, 678520, 681307/08; Öst. P. 120395, 122702; Ung. P. 101042 bis 101043, 102051; Austr. P. 17300 (1928), 17732 (1929); 26533 (1930)] haben zu einem Zyan-Ammon-Schwefel- oder CAS-Verfahren geführt. Bei ihm wird das von den Koksöfen kommende Gas durch Kühlung usw. von Teer sowie Ammoniakkondensaten (die ihrerseits auf 8—12 Proz. Ammoniakgehalt angereichert werden) befreit und dann unter Zusatz von Ammoniakwasser mit Umlauflauge zwecks Beseitigung von Zyanverbindungen, Restammoniak und Schwefelwasserstoff gewaschen. Ein Teil der Umlauflauge wird regeneriert; ein anderer Teil jedoch mittels Schwefeldioxyd zu Polythionat-Sulfat-Lösung umgesetzt, die bei Druckkochung 50proz. Ammonsulfatlauge und schmelzflüssigen Schwefel liefert (vgl. auch oben „Thylox-Verfahren").

Von der I. G. Farbenindustrie rühren z. T. gemeinsam mit Hansen weiter zahlreiche Patente her (u. a. DRP. 476382, 504640, 507396, 510488, 523678, 524792, 526079, 527220, 527956, 529110, 533111, 539317; Franz. P. 630731, 666131, 678822/Zusatz 38066, 686986; USA. P. 1740342; Kan. P. 278558; Brit. P. 285999, 292669, 321982, 346452; Holl. P. 25474), die sich auf eine derartige Verwendung von Polythionat-Thiosulfat-Ammoniak-Lösungen beziehen.

Bähr und die Friedr. Siemens A. G. haben auf Zeche Tremonia ein Verfahren erprobt (Brit. P. 268024; Franz. P. 609931), das ammoniakhaltige, auf 300 Grad vorgewärmte Gas über Katalysatoren in der Weise zu verbrennen, daß nur Schwefeldioxyd bzw. elektrostatisch fällbares Ammonsulfit entsteht, falls nicht das Ammoniak-Schwefeldioxyd-Gemisch katalytisch in Salpetersäure und Schwefelsäure übergeführt werden soll. Die Schutzrechte sind auf die I. G. Farbenindustrie A. G. übergegangen, von der z. T. in Gemeinschaft mit Bähr, Wietzel u. a. eine Reihe ergänzender Patente herrührt (DRP. 411389, 476286, 510488, 525066, 526894, 528915, 529110, 536719, 538435, 545627, 613691; Brit. P. 312769, 319396, 351975; Franz. P. 669421, 678822, 699574, 710070, 713663; USA. P. 1782590; vgl. auch die ergänzenden DRP. 532293 und 539317 der I. G. Farbenindustrie A. G.). Es ist nicht uninteressant, daß Lorenzen (Dr. C. Otto & Co.) das Verfahren 1929 in Z. angew. Chem. (S. 771) als zu empfindlich bezeichnet hat, als daß es sich den schwankenden Betriebsverhältnissen einer Kokerei anpassen könnte.

Während hier ein kurzer Hinweis auf die auch vorgeschlagene Druckwasserwäsche des zu entschwefelnden Gases genügen muß (DRP. 507301, 538482, 543945; Franz. P. 621329/Zusatz 38966), sei insbesondere an die soeben mitaufgezählten DRP. 476286 (1927), 510488 (1925), 526894 (1928), 536719 (1928) und 545627 (1928) der I. G. Farbenindustrie A. G. angeknüpft, die vornehmlich auf Arbeiten von Bähr fußen und die sich das Ziel setzen, Schwefelwasserstoff katalytisch mit Luft zu Schwefeldioxyd zu oxydieren, ohne daß dabei die sonstigen brennbaren Bestandteile des zu entschwefelnden Gases irgendwie verändert werden. Aus dem angezogenen DRP. 526894 (Erfinder: H. Bähr) der I. G. Farbenindustrie A. G. ist beispielsweise folgendes zu entnehmen.

1000 Teile Bimsstein und eine Lösung von 50 Teilen Nickelnitrat werden gemeinsam zum Trocknen gebracht und zwecks Austreibung der nitrosen Gase geglüht. Der Nickeloxyd-Bimsstein wird dann aufs neue mit einer Lösung von 5 Teilen KOH in 300 Teilen Wasser versetzt und nochmals zur Trockne gebracht. 30 Liter dieses Katalysators können stündlich 100 cbm Leuchtgas (8 g Schwefelwasserstoff und 9 g Ammoniak je cbm; Luftzusatz 8—10 Proz.) zwischen 280 und 440 Grad bzw. 200 cbm dieses Gases zwischen 300 und 480 Grad quantitativ so umsetzen, daß nur Schwefelwasserstoff zu Schwefligsäure oxydiert wird. Für Braunkohlengeneratorgas (3 g Schwefelwasserstoff je cbm; Luftzusatz etwa 5 Proz.) und sonst gleiche Mengen wird eine entsprechend hergestellte Kontaktmasse aus 1000 Teilen Koks, 100 Teilen Kobalt- plus 3 Teilen Bleinitrat sowie 5 Teilen Bariumhydroxyd in 300 Teilen Wasser beschrieben, die für 100 Stundenkubikmeter Gas (auf 30 Liter Kontaktmasse) zwischen 220 und 380 Grad bzw. 200 cbm zwischen 240 und 460 Grad wirksam ist. Ein Katalysator für Wasserglas (5 g S/cbm) wird in genau gleicher Weise aus 8 Teilen Manganoxyd oder Zinkoxyd und 0,8 Teilen Nickeloxyd mit 500 Teilen Ton unter Zusatz von Wasser angeteigt, dann in einer Strangpresse zu Rohren mit 30 mm Durchmesser gepreßt, leicht angetrocknet, in Stücke von je 25 mm Länge zerschnitten, völlig getrocknet, geglüht, mit einer wässerigen Lösung von 0,2 Teilen NaOH getränkt und nun schlußgetrocknet. Raschigringe aus Chromstählen oder Chromnickellegierungen mit z. B. 83 Proz. Ni neben 17 Proz. Cr werden im Luftstrom bei etwa 1200 Grad oberflächlich oxydiert, abgekühlt, in eine 0,5proz. wässerige Kaliumkarbonatlösung getaucht und dann getrocknet. In Schwelgas mit 2 Vol.-Proz. Schwefelwasserstoff (Zusatz 4 Proz. Sauerstoff) beginnen derartige Ring-Katalysatoren bei 290 Grad wirksam zu werden (Kontakttemperatur steigt bis 470 Grad).

Auf dieser Grundlage ist das Katasulf-Verfahren entwickelt worden. Bei ihm wird katalytisch allein der Schwefelwasserstoff zu Schwefeldioxyd und Wasser verbrannt, während die organischen Schwefelkörper teilweise zunächst in Schwefelwasserstoff und die Zyanverbindungen mit Wasserdampf unter 80 bis 90proz. Aufspaltung zu etwa 50 Proz. in Ammoniak übergehen. Berieselt man jetzt den schwefeldioxydhaltigen Gasstrom mit ammoniakhaltigen Lösungen, dann entstehen je nach Säuregrad und Temperatur vor allem Ammonsulfit und -bisulfit neben weniger Ammonsulfat und -thiosulfat. Durch Druckkochung der Lauge entsteht daraus Ammonsulfat neben flüssigem Schwefel. Die bauausführende Firma Dr. C. Otto & Co. G. m. b. H., Bochum, führt das zu reinigende Gas vom Gebläse über einen Ammoniakvorwäscher aus Aluminium, über drei Wärmeaustauscher (1 im Gleichstrom, da sich bereits bei 80 Grad festes Ammonsulfat ausscheidet, 2 und 3 im Gegenstrom) und das Umgangsrohr (Luftzusatz) mit Anheizbrenner dem eigentlichen Kontaktofen zu. Die Abgase desselben werden zunächst in die Wärmeaustauscher 3, 2 und 1 zurückgeleitet. Sie gelangen dann zur Absorption des Schwefeldioxyds in den Laugewäscher (mit Laugekühler) sowie in den Nachwäscher. Durch Ammoniakvorwäscher und Laugewäscher fließt Sulfitlauge im ersten, durch den Nachwäscher im zweiten Kreislauf. Diesem wird Frischwasser in gleichen Mengen zugeführt, wie dem ersten Kreislauf Fertiglauge entzogen wird. Letztere gelangt vom Sulfitlaugenbehälter und Meßgefäß in den Druckkocher. Hier erfolgt unter Einleiten direkten Dampfes Spaltung in Ammonsulfatlauge und Verkaufsschwefel. Schwefelsäurezusatz kann dann nötig werden, wenn das Mengenverhältnis Ammoniak zu Schwefel ungünstig ist. Der Sulfatlaugebehälter versorgt in üblicher Weise Verdampfer (grobkristallines Ammonsulfat), Salzschleuder, Transportband und Salzlager. Die Verdampfer-Brüden können zum Abtreiben des Gaswassers dienen.

Die neueste Entwicklung ist im Anschluß an ältere Vorläufer durch Heranziehung von Absorptionslösungen mit organischen Zusätzen gekennzeichnet. Es ist selbstverständlich unmöglich, die im Einzelnen vorgeschlagenen Lösungen genauer anzuführen. Die DRP. 549556, 606162, die USA. P. 1783901, 1964808, die Franz. P. 685992, 764205 bzw. das Brit. P. 410848 der Girdler Corp. empfehlen Amine, bei denen das Stickstoffatom unmittelbar mit einem aliphatischen Kohlenwasserstoffradikal verbunden ist (Triäthanolamin, Diäthylamin usw.) ferner 1,3-Diamino-2-Propanol oder Aminborate. Die Koppers Co. nennt in den USA. P. 1971798 (Shoeld) und 2002357 (Shoeld) Natriumphenolatlösung und die Carbide and Carbon Chemicals Corporation in den USA. P. 1944122 (Fife), 1951992 (Perkins), 1956113 (Wilson) sowie 1989004 (Fife, Kan. P. 342085) allgemein Amine bzw. im besonderen Äthanolamin unter Zusatz von Kupfer-, Eisen-, Nickel- oder Zink-Verbindungen. Die N. V. Bataafsche Petroleum Maatsch. behandelt gemäß Franz. P. 774911 (789953) in der ersten Auswaschstufe unter Verwendung von Aminen und in der zweiten mit der von Natriumsalzen einer Aminsoäure. Die zahlreichen Patente der I. G. Farbenindustrie A. G. (Bähr, Mengdehl, Wenzel) betreffen u. a. Lösungen von Natriumsalzen des Glykokolls oder Alanins bzw. von Abkömmlingen derselben (DRP. 603399 603526; Franz. P. 738747, 767600, 770761; USA. P. 1990217, 2011386; Ital. P. 314172; Holl. P. 35144; Brit. P. 428095) und von verschiedenen Aminen (Franz. P. 765519, 775063, 790648; Brit. P. 417379, 427394; Belg. P. 409692; Kan. P. 354669), während gemäß DRP. 601701 in der ersten Waschstufe mit Triäthanolamin bzw. in einer zweiten mit alkalischen Alaninlösungen behandelt werden soll und es nach dem Franz. P. 787782 apparativ höchst aufschlußreich ist, daß z. B. siedende 30proz. Butyldiäthanolaminlösung je qcm Oberfläche und Stunde nur 0,0143 mg Aluminium aus Aluminiumgefäßwandungen herauslöst (bei Monoäthanoldiäthylentriamin sogar nur 0,004 mg Al).

Die in den I. G.-Patenten erwähnten wässerigen Flüssigkeiten, die organische Säure gebunden an starke anorganische Basen (Alkalien, Erdalkalien, Mg, Be) enthalten, nehmen Schwefelwasserstoff bis zum 60fachen ihres Volumens (u. U. zusammen mit Kohlendioxyd, Blausäure oder dergleichen) auf und geben ihn beim Erhitzen vollständig wieder ab. Bei etwa 90 Grad wird praktisch nur Kohlendioxyd, bei gewöhnlicher Temperatur und großer Gasgeschwindigkeit dagegen nur Schwefelwasserstoff absorbiert, so daß auch eine Gastrennung bewirkt werden kann. Nach den Patenten empfiehlt sich z. B. für 1 cbm eines Gases mit 35 g Schwefelwasserstoff eine Waschlösung (1,5 Liter) mit 34 Proz. Alaninkalzium, für 1 cbm eines Gases mit 4 Proz. Kohlendioxyd neben 1 Proz. Schwefelwasserstoff verwendet man 1,66 Liter Lauge mit 20 Proz. Alaninnatrium und 10 Proz. Glykokollnatrium. Eine derartige Lösung genügt bei 65 Grad

beispielsweise auch, um damit ein Gas, das 23 Proz. Kohlensäure neben 5 Proz. Schwefelwasserstoff enthält, in zwei Türmen zu waschen (im 2. Turm 10 Liter je cbm Gas, dann auf den 1. Turm). Das Abgas hat 0,8 Proz. Kohlensäure und 4 Proz. Schwefelwasserstoff; wäscht man es mit 1,2 Liter der obigen Lösung je cbm Gas bei gewöhnlicher Temperatur nach, dann wird das Gas bis auf 200 mg S je cbm und 0,4 Proz. Kohlendioxyd gereinigt.

Anlagen, die nach dem I. G.-Verfahren mit den erwähnten organischen Lösungen, den sog. Alkazid-Laugen, arbeiten, werden von der Bamag-Meguin A. G., Berlin, und der Dr. C. Otto & Co. G.m.b.H., Bochum, gebaut. Die Laugen werden dabei zwischen Gaswaschturm (mit Pumpe, Wärmeaustauscher usw.) und Laugeausgaser (bei etwa 100 Grad arbeitend) im ständigen Kreislauf geführt. Während aus dem Wäscher das Reingas oben entweicht, strömt die Waschlauge unten ab. Ihre Regeneration erfolgt im Ausgaser, aus dem die wiederbelebte Lauge über Pumpe, Wärmeaustauscher und Kühler wieder in den Waschturm zurückgelangt. Der vom oberen Ende des Ausgasers kommende Schwefelwasserstoff wird, wenn nichts anderes vorgesehen ist, meist nach dem I. G.-Claus-Verfahren auf Schwefel verarbeitet.

Nach dem alten Claus-Verfahren hat man bekanntlich Luft-Schwefelwasserstoff-Gemische über Eisenoxyd zu Schwefel verbrannt (Schwefelverlust in den Abgasen noch 43—45 g/cbm). Durch Einführung von Bauxit als Kontaktmasse (Chem. Fabrik Rhenania und Projahn, DRP. 173239) gelang es, diesen Abgasverlust auf 19—22 g und weniger herabzudrükken. Die von der I. G. eingeführte Verbesserung (in etwas z. B. DRP. 465764; ferner Franz. P. 765740; Brit. P. 416852; Poln. P. 21118) beruht darauf, die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs zwecks Vermeidung der zu großen Wärmeentbindung im Claus-Ofen zweistufig durchzuführen, um so die alte Claus-Reaktion besser regeln und bei geringerer Apparategröße mit hoher Leistung durchführen zu können. Nach dem angezogenen Franz. P. 765740 verbrennt man z. B. ein Drittel des Schwefelwasserstoffs unter einem Dampfkessel zu Schwefeldioxyd, mischt die dann 200—300 Grad heißen Gase mit dem Rest des Schwefelwasserstoffs und leitet sie durch einen mit Bauxit beschickten Turm, in welchem sich nunmehr Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff zu Schwefel vereinigen. Der überwiegende Hauptteil desselben wird schmelzflüssig in eine Schwefelpfanne abgezogen, der geringe Rest in einer Entstaubungskammer gewonnen. Wenn nötig, können auch mehrere Katalysatortürme vorgesehen werden. Die Baufirmen einer I. G.-Claus-Anlage nach Bamag-Meguin A. G. oder Dr. C. Otto & Co. G. m. b. H. entsprechen mit Vorkühler (für das heiße Schwefelwasserstoffgas des Laugeausgasers), Verbrennungsdampfkessel, Claus-Ofen und Schwefelpfanne völlig dem soeben skizzierten Vorbild. Der Schwefel ist mit 99,9 Proz. außerordentlich rein und insbesondere frei von allen störenden oder schädlichen Restteilen.

Es ist schließlich noch des Verfahrens der Naß-Katalyse zu gedenken, wie es von der Metallgesellschaft A. G. (Siecke, Wohlwill, von Girsewald, ten Doornkaat Koolman) ausgearbeitet und durch eine erhebliche Anzahl von Patenten in weitestem Anwendungsbereich geschützt ist (DRP. 606235, 607017, 607216, 607751, 610448/49, 613677; Brit. P. 406116, 408069, 411793; Franz. P. 746056, 747516/Zusatz 44499; Poln. P. 21020; USA. P. 2017676). Nach den Mitteilungen der Metallgesellschaft (1935, Nr. 11, 14ff.) gipfelt das Verfahren, soweit es hier von Belang ist, darin Schwefelwasserstoff mit überschüssiger Luft zu Schwefeldioxyd und Wasserdampf zu verbrennen, dieses Gemisch ohne jede weitere Behandlung über Vanadinkatalysatoren zu oxydieren und die Reaktionsgase fraktioniert zu Schwefelsäure zu kondensieren. Eine Frankfurter Gasanstalt verwendet das Verfahren seit November 1933 (Tagesleistung etwa 1 t Monohydrat) und eine Großkokerei des Ruhrgebiets seit Juni 1935 (Tagesleistung 5 t Monohydrat in Form 90proz. Säure).

Unter Hinweis auf das sog. Elektrostickstoff-verfahren (Tern, Grote, Hloch, Franz. P. 680791, Brit. P. 338869, Öst. P. 123383), das dünne Schwefeldioxydgase der Gasmasseröstung in der elektrischen Flamme zu Schwefeltrioxyd oxydieren und dieses gemeinsam mit Ammoniak als Elektroammon (90 Proz. Sulfat und 6 Proz. Karbonat) im Elektrofilter trocken fällen will, sei vorliegende Arbeit mit einer kurzen Würdigung des Aktivkohleverfahrens der I. G. Farbenindustrie A. G. abgeschlossen, dem, beginnend mit dem DRP. 303862 (1917) und den Arbeiten von Engelhardt außerordentlich viele Patente gewidmet sind, die bis in die neueste Zeit reichen (z. B. DRP. 457270, 462092, 463138, 495182, 495955, 506042, 526475, 528915, 529110, 564499, 565538, 615510; Brit. P. 346452, 351975; Franz. P. 678822/Zusatz 38066, 761060; USA. P. 1984971) und sowohl die Aktivkohlereaktion selbst, als auch die Wiederbelebung der Kohle durch Entschwefelung mittels Ammonsulfidlauge usw. betreffen. Das Verfahren beruht letzten Endes darauf, daß A-Kohle infolge ihrer gewaltigen „inneren" Oberfläche in der Lage ist, Schwefelwasserstoff im Gemisch mit hinreichenden Mengen Zusatzluft bei so niedriger Temperatur zu Schwefel und Wasser zu verbrennen, daß dabei Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff usw. unangegriffen bleiben. 1 cbm A-Kohle kann 400 bis 600 kg Schwefel aufnehmen und muß dann durch (Sublimation oder) Extraktion (Ammonsulfidlauge) regeneriert werden. Aus dieser Lösung wird Schwefel durch Kochen in Form von sandigem Pulver, Schwefelbrocken oder Stangenschwefel abgeschieden. Es liegt auf der Hand, daß nicht allein bei dem Verbrennungsvorgang über A-Kohle selbst, sondern noch weit mehr beim Wiederbeleben und bei der Aufarbeitung der Extraktionslösungen auch kolloidchemische Vorgänge eine wichtige, wenn nicht gar entscheidende Rolle spielen. Dem A-Kohle-Verfahren sind hinsichtlich seiner Wirksamkeit gewisse Grenzen gesetzt. Es ist z. B. bei Gehalten von 15 g S je cbm Gas infolge übergroßer Wärmeentwicklung an der Masse trotz bester Kühlung praktisch nicht mehr durchführbar. Das Verfahren wird daher heute vielfach in Verbindung mit bzw. hinter Naßreinigern irgendwelcher Art verwendet. Die Reaktion über A-Kohle wird übrigens durch geringe Mengen Ammoniak beschleunigt, ihr Ersatz durch aktive Kieselsäure ist möglich.

Berichtigung.

In der Arbeit W. Petersen, „Die Adsorption von Ölsäure und Natriumoleat bei der Schwimmaufbereitung von Schwerspat" (Kolloid.-Z. 81, 212, 1937), sind durch ein bedauerliches Versehen die Fig. 5 und 6 vertauscht worden. Zu der Legende „Fig. 5" gehört also die Abb. 6 und zu der Legende „Fig. 6" die Abb. 5.

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 80 und 81

(1937)

O. = Original-Abhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, P. B. = Patentbesprechung.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (**80** oder **81**) an, die zweite die Seitenzahl.

Abderhalden, E., Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. B. **80**, 116
Abegg, R., F. Auerbach und I. Koppel, Handbuch der anorganischen Chemie. B. **81**, 255
Achard, Ch., A. Boutaric und P. Berthier, Die Viskosität von Gallelösungen. R. **81**, 243
— — und M. Roy, Die optische Aktivität der Seren und der Lösungen ihrer mittels Azeton in der Kälte abgeschiedenen Eiweißkörper. R. **81**, 249
Albrecht, W., und F. Scheminzky, Einfluß galvanischer Durchströmung auf den „sekundären Widerstand" von Froschmuskel und Modellkörpern aus koaguliertem Hühnereiweiß. R. **80**, 241
Altendörfer, A., s. E. Schloemann
Ammann-Braß, H., Chemie der anorganischen Entwickler. R. **81**, 123
Andresen, H., s. G. Ollendorff
Anson, M. L., Bestimmung von Kathepsin mit Hämoglobin und die teilweise Reinigung von Kathepsin. R. **80**, 372
— s. a. A. E. Mirsky
Arens, K., Physiologisch polarisierter Massenaustausch und Photosynthese bei submersen Wasserpflanzen. R. **80**, 109
Arnow, L. E., Wirkungen, erzeugt durch Strahlungen auf Proteine und Aminosäuren. R. **81**, 117
Asbury, R. S., Der Einfluß von Lösungsmitteln auf Kohle. R. **80**, 116
Ashman, G. W., Bewertung der Probeplattentests an Außen-Hausanstrich-Farben. R. **80**, 242
Asprey, G. F., Absorption und Exosmose von Elektrolyten durch Speicherorgane, besonders der Kartoffel- und Artischockenknollen. R. **80**, 238
Atkinson, R. G., s. R. E. Brewer
Auerbach, F., s. R. Abegg
— R., Disperse Gase. O. **80**, 27
Auger, V., und N. Ivanoff, Molybdänblau, das amorphe, kolloide. R. **81**, 242
Awtonomowa, E. S., und T. A. Stessel, Nephelometrische Methode zur Bestimmung der Anzahl der Mikrobenleiber in bakteriellen Suspensionen mit Hilfe einer Photozelle. R. **80**, 363
Axtmayer, J. H., s. D. H. Cook

Badenhuizen jr., N. P., s. K. H. Meyer
Baier, C. R., Die Bedeutung von Spurenelementen und Kolloiden bei der Deckenbildung von Azetobakter und sein Nachweis im Wasser. R. **81**, 246
Bain, J. W. Mc, und R. C. Swain, Adsorptionsmessung an der Grenzfläche Wasser—Luft mit dem Mikrotomverfahren. R. **80**, 233
Baker, W. C., s. W. C. O'Kane
Balarew, D., und N. Kolarow, Die Nebelbildung bei der Destillation. R. **80**, 233
— — Die innere Adsorption von Salzkristallen. R. **80**, 235
Balbach, H., Quellung und Systrophe des Protoplasmas. R. **81**, 247
Bale, W. F., U. L. Lefevre und H. C. Hodge, Der anorganische Aufbau der Zähne. R. **80**, 109
Ballay, M., Die Erzeugung glänzender elektrolytischer Niederschläge in Gegenwart von Kolloiden. R. **80**, 373
Bank, O., Entmischung der gefärbten Vakuolenkolloide durch Farbstoffe. R. **80**, 239
Baren, F. A. van, Einfluß verschiedener Flüssigkeiten auf den Brechungsindex von Tonmineralien. R. **80**, 233
Barkan, G., und O. Schales, Hämoglobin und leicht abspaltbares Eisen bei der Adsorption und bei der Kataphorese. R. **80**, 236
Bary, P., und J. Herbert, Die Umwandlungspunkte der Gläser. R. **81**, 250
Baumgarten, A., s. G. Gerth
Bechhold, H., und F. Erbe, Biologie der Kartoffel: Kolloidstruktur der Kartoffelknolle. R. **81**, 245
Beck, K., und J. Schormüller, Kolloidchemische Studien über die Proteine des Fleisches. R. **80**, 333
— W. A., Das „Chloroplastingeflecht" und die Chlorophyllbildung. R. **80**, 240
Beeching, R., Struktur der auf Glas aufgedampften Filme von Aluminium, Chrom und Kupfer. R. **80**, 102
Beischer, D., und A. Winkel, Experimentelle Bestimmung der Größe magnetischer Elementargebiete von Nickel und Eisen. R. **81**, 116
Bekkedahl, N., L. A. Wood und M. Wojciechowski, Einige physikalische Eigenschaften von Isopren. R. **80**, 373
Bell, H., s. W. P. Digby
Bellia, C., Die galvanomagnetischen Eigenschaften dünner Metallschichten. R. **81**, 113
Benger, E. B., Ökonomische und technische Gesichtspunkte in der Kunstseidenindustrie. R. **80**, 112
Bennett, G. W., und W. A. Wright, Verhalten von Lacklösungsmittelgemischen beim Verdampfen. R. **80**, 115
Bergerhoff, W., Sandstrahlsilikosen. R. **80**, 108
Berkman, S., Bestimmung der Stabilität von Emulsionen durch die Größenverteilung. R. **80**, 232
— und G. Egloff, Physikochemie der Schäume. R. **80**, 101

Berthier, P., s. A. Boutaric
Bethe, A., 150 Jahre Galvanismus. R. **80**, 109
Beuerlein, P., Der Einfluß einer planmäßigen Ölwirtschaft auf Werkstoffpflege und Werkstofferhaltung. R. **80**, 241
Bhathnagar, S. S., P. L. Kapur und R. K. Luthra, Mechanismus des Aktivierungsvorganges des Kohlenstoffes. O. **80**, 265
Bhattacharyya, P. B., und K. Ganguly, Die physikalisch-chem. Eigenschaften von elektrodialysierten Gelen von Kieselsäure, Aluminiumoxyd, Ferrihydroxyd und ihrer Mischungen. R. **81**, 114
Bicknell, J. H., Einfluß von Titanweiß auf die Papierleimung. R. **81**, 252
Bierich, R., und A. Lang, Veränderungen am Serumeiweiß von Krebskranken. R. **81**, 118
— — und A. Rosenbohm, Eine Funktion der Serumeiweißkörper. R. **80**, 367
Bierry, H., Die Bedeutung der Bestimmung des Eiweißzuckers für die Fraktionierung und Identifizierung der Bluteiweißkörper. R. **80**, 370
— Eiweißzucker und Bluteiweißkörper im normalen und pathologischen Zustand. R. **81**, 349
Billmann, F., s. R. Labes
Biltz, W., Raumchemie der festen Stoffe. B. **81**, 352
Blank, I. H., und W. Arnold, Wachstumshemmung bei Bacillus subtilis durch Kohlehydrate, die ultraviolett bestrahlt wurden. R. **80**, 236
Blom, A. V., Der spannungsoptische Koeffizient als Materialkonstante. O. **80**, 212
— Neue Methoden zur Vorbehandlung von Leinöl. R. **80**, 243
Bodenbender, Zellwolle. B. **81**, 255
Boehm, G., Die Form der Mizellen des Stromaeiweißes. Ein Beitrag zur Strukturfrage der roten Blutkörperchen. R. **81**, 243
Boer, J. H. de, Natur der Farbzentren in Alkalihalogenidkristallen. R. **81**, 116
Bond, W. N., Die Oberflächenspannung einer bewegten Wasserfläche. R. **81**, 241
— Die Viskosität der Luft. R. **81**, 243
Borriss, H., Wirkung von Elektrolyten auf die Färbung pflanzlicher Zellmembranen mit Thioninfarbstoffen. R. **81**, 246
Bortels, H., s. C. Stapp
Bosschieter, G., und J. Errera, Die Infrarotabsorptionsspektren flüssigen, festen und gelösten Wassers. R. **81**, 242
Bottini, O., Die thermische Zersetzung gemischter „Ammonium-Kalzium"-Permutite, -Bentonite und -Tone. O. **80**, 56
Bouchet, L., Hervorrufung des kolloiden Zustands durch Einwirkung verschiedener Zinkproben auf einige Mineralwässer. R. **81**, 242
Boutaric, A., Experimentelle Untersuchungen über die Durchtränkung poröser Körper mit Hydrosolen und Farbstofflösungen. R. **80**, 102
— und P. Berthier, Der Mechanismus des Ansteigens von Hydrosolen und Farbstofflösungen in porösen Körpern. R. **80**, 102
— und M. Roy, Veränderungen der optischen Dichte und der Viskosität der Seren bei Verdünnung mit physiologischer Kochsalzlösung. R. **80**, 369
— und S. Thévenet, Physikochemische Untersuchungen über Humuskolloide. R. **80**, 103
— s. a. Ch. Achard
Bradford, J. A., W. R. Harlan und H. R. Hammer, Die Natur des Zigarettenrauchs. Experimentelle Rauchtechnik. R. **80**, 244
Brandenburger, K., Das Schlämmverfahren bei der Aufbereitung von Kunstharz-Preßmassen. R. **81**, 253
Brandes, O. L., W. A. Gruse und A. Lowy, Propylenpolymerisation. R. **80**, 113
Brandt, O., Die Frequenzabhängigkeit der Schallabsorption im Aerosol. O. **81**, 2
Braun, K., Die Verwendung von Sulfit-Ablauge in der Seifenindustrie. R. **80**, 114
— M. L., Voruntersuchung über die Nachwirkung oder das Fließen von Kautschuk unter dauernder Belastung. R. **81**, 123
Brauns, R., Um das Geheimnis des Zirkons. R. **80**, 235
Breuer, F., O. Kratky und G. Saito, Mizellarer Aufbau und Deformationsvorgänge bei Faserstoffen. O. **80**, 139
Brewer, R. E., und R. G. Atkinson, Plastizität von Kohlen. R. **80**, 104
Brewig, A., Die Regulationserscheinungen bei der Wasseraufnahme und die Wasserleitgeschwindigkeit in Vicia Faba-Wurzeln. R. **80**, 105; **81**, 118
Bridgwater, E. R., Ökonomische Gesichtspunkte beim synthetischen Kautschuk. R. **80**, 111
Briegleb, G., Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. R. **80**, 246
Brodersen, Schutzabdichtung bei Betonbauten. R. **81**, 253
Brondsted, H. V., Versuche mit Methylenblau über das Reduktionsvermögen von Dendrocoelum lacteum. R. **80**, 241
Browne, F. L., Die Haltbarkeit von Anstrichfarben auf Holz. R. **80**, 113
Brownlie, D., Kolloide Brennstoffe. R. **80**, 244
Brunck, O., Quantitative Analyse. B. **81**, 350
Brunjer, A. S., und C. C. Furnas, Technisch wichtige Systeme organischer Lösungsmittel. R. **80**, 115
Buchholz, E., Hertellung von Fließkohle aus Braunkohlenstaub und Braunkohlenteeröl. R. **80**, 244
Buchthal, Fr., Elektrophysiologie der einzelnen quersgetreiften Muskelfaser. R. **80**, 371
— und T. Péterfi, Messungen von Potentialdifferenzen an Amöben. R. **80**, 240
Buckman, S., Die Verteilung von Kreosot im behandelten Holz. R. **80**, 112
Buhmann, A., Volumkontraktion der Zelle bei Plasmolyse. R. **80**, 108
Bungenberg de Jong, H. G., Koazervation. S.-R. **80**, 221, 350
— und N.-I. Joukovsky, Der Punkt der Umladung der autokomplexen Phosphatidkoazervate durch $CaCl_2$ als Funktion des p_H. R. **80**, 106
— — Der Punkt der Umladung in Wasser suspendierten Cholesterins durch $CaCl_2$. R. **80**, 107
— — Bildung von Phosphatidfilmen auf Cholesterin. R. **80**, 107
— — Sensibilisierung von Phosphatiden im Solzustand durch Cholesterin in wässerigem Milieu. R. **80**, 107
— — Filmbildung im Gemisch zweier hydrophiler Sole: Phosphatid und Natriumnukleinat. R. **80**, 107
— und J. G. Wakkie, Kolloidmodelle zur Illustration biologischer Vorgänge. R. **80**, 108
— und R. F. Westerkamp, Kolloidmodelle zur Illustration biologischer Vorgänge. R. **80**, 108

Bürger, W. G., s. R. Houwink
Buser, K., Kolloidchemische Erklärung der Naß-in-Naß-Anstriche. R. **80**, 114
Busnel, R. G., s. M. Fontaine

Cachara, R., s. P. Carnot
Campbell, A. W., und M. C. Reed, Alterungsschutzmittel für vulkanisierten Kautschuk. R. **80**, 112
Carnot, P., R. Cachera und T. Melik-Ogandzanoff, Kongorot-Retentions-Koeffizient des Plasmas (Adler-Reimann'sche Probe) beim Kaninchen. R. **81**, 247
Caspersson, I., Die Verteilung der Nukleinsäure in dem Zellkern. R. **81**, 122
Chambers, L. A., und E. W. Flosdorf, Die Denaturierung von Protein durch Schallwellen hörbarer Frequenz. R. **81**, 114
Chang, T. B., s. E. H. Riesenfeld
Chapman, W. E., s. M. C. Lamb
Charriou, A., und S. Valette, Einfluß von H_2O_2 auf hochempfindliche photographische Emulsionen. R. **80**, 111
Chatterji, A. C., Einfluß lyophiler Kolloide auf die Benetzbarkeit von Naphthalin. R. **80**, 233
Chaudefaud, M., Mechanismus des Zellturgors blauer Algen. R. **81**, 248
Cherbuliez, E., und A. Herzenstein, Nachweis und Bestimmung kolloiden und Polysulfidschwefels in Schwefelwässern. R. **80**, 234
Chevalier, R., und S. Mathieu, Die Änderung der magnetischen Suszeptibilität von Hämatitpulver als Funktion der Korngröße. R. **81**, 115
Chomse, H., Organo-Phosphore mit anorganischem Grundmaterial. R. **81**, 115
Cichocka, J., s. W. Giedroyc
Cholnoky, L. v., s. L. Zechmeister
Chwala, A., Kolloide Mittel gegen Wasserhärteschäden bei textilchemischen Prozessen. R. **80**, 243
Clamann, H. G., s. E. Wöhlisch
Clayton, W., und J. F. Morse, Oberflächenchemie des Butterungsvorganges. O. **80**, 31
Cohen, I., Struktur des Interkinesekernes in der Zwiebelschalenepidermis von Allium Cepa. R. **80**, 240
— W. E., und E. E. Harris, Vorbehandlung des Holzes mit heißen verdünnten Säuren. Der Einfluß auf den Ligninwert. R. **81**, 124
Combetta, R., s. J. Roche
Cook, D. H., und J. H. Axtmayer, Bestimmung der Gelatinierungstemperatur von Stärke. Eine photoelektrische Methode. R. **81**, 123
Cordes, H., und Fr. Laibach, Abhängigkeit des Wachstums von der Assimilation. R. **81**, 246
Correns, C. W., Globigerinenschlamm, Roter Ton und Blauschlick. R. **80**, 104
Coumou, I. J., Die Viskosität übersättigter Rohrzuckerlösungen. R. **80**, 102
Cremer, H. D., Das elektrokinetische Potential der Thrombozyten. R. **80**, 365
Crowther, J. A., und H. Liebmann, Eine Einwirkung von Röntgenstrahlen auf das ζ-Potential kolloiden Graphits. R. **81**, 243
Curie, M., Phosphoreszierende Gläser. R. **80**, 373
Curtis, H. J., Die elektrische Impedanz beschädigter und sensibilisierter roter Blutkörperchen. R. **80**, 366
— und C. S. Harbor, Dickenänderungen der Membran roter Blutkörperchen. R. **80**, 366
Czaja, A. Th., Membraneffekt des Absorptionsgewebes und Farbstoffaufnahme in die lebende Zelle. R. **80**, 366

Darrow, D. C., s. H. E. Harrison
Dedek, J., B. Jelinek und I. Kulcickyj, Einfluß der Kationen der Stärke auf einige Eigenschaften der Kleister. R. **81**, 252
Delage, B., Extrahierbarkeit der Serumlipoide durch Äther als Funktion des p_H. R. **80**, 106
— Die Lipoid-Eiweißverbindungen im Blutserum. Analyse der physikochemischen Faktoren der Extrahierbarkeit der Serumlipoide durch Äther in Gegenwart verschiedener Substanzen. R. **80**, 106
Dellinghaus, M. v., Vergleichende Viskositätsmessungen an zwei genetisch verschiedenen Plasmen. R. **80**, 366
Denekamp, P. J., und H. R. Kruyt, Dielektrische Messungen an hydrophilen Kolloiden: Messungen an Agar und Gelatine bei 261 m. O. **81**, 62. — Brückenmethode zum Messen der dielektrischen Konstante leitender Flüssigkeiten. O. **81**, 151
Derouaux, G., Experimentelle Studie über die blutstillende Wirkung eines Pektins und des Adrenalons. R. **81**, 247
Derrien, Y., G. Jayle und P. Frizet, Biologische Membranphänomene. Verteilung des Kochsalzes und der Glukose zwischen Blutplasma und Kammerwasser. R. **81**, 248
Dervichian, D. G., und M. Joly, Die Viskosität monomolekularer Oberflächenschichten. R. **81**, 241
Desch, C. H., s. F. M. Lea
Deseö, D. v., E. Lamoth und L. Fodor, Tyrosin- und Trytophangehalt des Globulins und Albumins beim neugeborenen Kalbe und beim Muttertier. R. **80**, 364
Deutsch, V., Die Reinigung des Ultravirus. R. **80**, 237
Diebold, W., s. E. Wöhlisch
Dietzel, A., s. W. Höfler
Digby, W. P., und H. Bell, Der osmotische Widerstand von Anstrichfarben. R. **81**, 125
Dobinski, S., Die Struktur polierter Metalloberflächen. R. **81**, 114
Dobry, A., Molekulargewicht und Viskosität der Hochpolymeren. O. **81**, 190
Dobrzyńska, K., s. A. Krause
Dognon, A., W. Kopaczewski und St. Marczewski, Die Absorption der ultravioletten Strahlen durch das Serum und die Anaphylaxie. R. **80**, 238
Dolch, M., und V. Rank, Kennzeichnung des Begriffes „fixer Kohlenstoff". R. **81**, 125
Dolhadilhe, M., Die Beziehungen zwischen Alexin und dem viskösen Serumeiweiß. R. **80**, 237
— Eine Eigenschaft des viskösen Eiweißkörpers der syphilitischen Seren. R. **80**, 237
— Eine physikalische Eigenschaft eines Bestandteils der nichtdialysierbaren Blutserumfraktion. R. **80**, 237
— Aufspaltung des Globulins in zwei Bestandteile: viskoses Eiweiß und Homoglobulin. R. **81**, 249
Doljanski, L., s. L. Halberstaedter
Donnay, J. D. H., Die Formdoppelbrechung des Chalzedons. R. **80**, 235
Dougall, F. H. Mc, Physical Chemistry. B. **80**, 247
Dreyer, C. G., s. J. C. Morrell

Droste, W. H., Verbindung von Bindemitteln und Farbkörper bei angeriebenen Farben. R. **80**, 242
Du Pont de Nemours, E. L., Gelatine, Agar usw. in Pflanzenschutzmitteln. R. **81**, 125
Duclaux, J., Introduction à l'étude des proteines. B. **81**, 256
Duecker, W., Plastisch gemachter Schwefel als Verbindungsstoff für Tonerzeugnisse. R. **81**, 123
Duryee, W. R., Isolierung von Kernen und nichtmitotischen Chromosomen-Paaren aus Froscheiern. R. **80**, 371
Duspiva, F., s. P. Krüger

Eagle, H., und T. N. Harris, Blutkoagulation. R. **81**, 122
Ebster, H., Die Wirkung von Alphastrahlung auf das Streckungswachstum. R. **81**, 118
Edwards, J. D., und R. I. Wray, Durchlässigkeit von Anstrichfarbenfilmen für Feuchtigkeit. R. **80**, 113
Eggert, J., und L. Hock, Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. B. **80**, 375
Egloff, G., s. S. Berkman
Ehlers, J., Kristallwachstum aus der Dampfphase. R. **80**, 364
Eirich, F., und O. Goldschmid, Die Viskosität von Suspensionen und Lösungen: Trägheitseffekte suspendierter Kugeln. O. **81**, 7
Eitel, W., Die Eigenschaften von Silikatgläsern im Vergleich mit glasklaren Kunststoffen. R. **80**, 114
Ekwall, P., Die Existenz und die Natur der sauren Seifen. S.-R. **80**, 77
Ellinger, F., Kolloide und biologische Wirkung der Strahlung. R. **80**, 103
— Zellpermeabilität und Strahlenwirkung. R. **80**, 372
Engelhard, H., und H. Frieß, Die Brauchbarkeit des Mieeffektes zur Teilchengrößenbestimmung weißer Aerosole, insbesondere grobdisperser weißer Aerosole. O. **81**, 129
Epstein, E., Elektrische Umladung der dispersen Phase organischer und anorganischer Dispersoide durch Radiumemanation. O. **81**, 80
Erbe, F., s. H. Bechhold
Erbring, H., Spinnbarkeit von Flüssigkeiten: Die verflüssigende Wirkung von Kalziumsalzen auf Gelatine. O. **80**, 20
Errera, J., s. G. Bosschieter
Evans, R. M., und W. T. Hanson, Reduktionspotential und photographische Entwickler. Wirkung des Sulfits in Entwicklerlösungen. R. **81**, 250

Faber, O. M., Prüfung der Filter von Gasschutzmasken. R. **80**, 115
— Nachweis und Größenbestimmung ultramikroskopischer Quarzteilchen im Lungengewebe. R. **80**, 236
Fabiani, G., s. P. E. Pinoy
Faidutti, M., Die Einverleibung von Leim in Kautschukmischungen. R. **80**, 111
Farrer, W. J. G., Thalliumbromid-Emulsion. R. **80**, 242
Fautrez, J., und L. Lison, Die Diffusibilität von Farbstoffen. R. **80**, 238
Ferri, C., s. K. H. Meyer
— J. D., Ultrafiltermembranen und Ultrafiltration. R. **80**, 233
Finck, G. D., und H. Wilman, Die Oberflächenstruktur von Siliziumkarbid. R. **80**, 232
Fink, G. J., und F. K. Lindsay, Aktivierte Tonerde zur Entfernung von Fluoriden aus Trinkwasser. R. **80**, 115
Fischer, A., Blutkoagulation und Zellernährung. R. **80**, 372
— G., s. H. Wagner
Fitting, H., Die chemischen Eigenschaften des Reizstoffes von Mimosa pudica. R. **80**, 105
Fleischmann, F., und L. Schwarz, Die Beeinflussung der Fermentreaktionen an der Zelle und in Lösungen. R. **80**, 240
Flood, H., und L. Tronstad, Tröpfchenbildung im übersättigten D_2O-Dampf. R. **80**, 103
Flosdorf, E. W., s. L. A. Chambers
Fontaine, M., und R. G. Busnel, Lokalisation und Natur des in der Haut des Aals enthaltenen Flavins. R. **81**, 349
Fontès, G., Partielle Alkoholpermeabilität der isolierten Froschhaut. Vergleich mit der Permeabilität von Kollodiumsäcken. R. **80**, 368
— Vergleich der Alkoholpermeabilität des intakten und des abgehäuteten lebenden Frosches. R. **80**, 368
— und A. Lindenberg, Der Quotient Q_a/Q_e und der Nicloux'sche Koeffizient K für Azeton bei Carassius auratus. R. **81**, 249
Ford, T. F., Nicht-Lösungsmittel in Kautschukzementen. R. **81**, 123
Fordham, St., und J. T. Tyson, Die Struktur semipermeabler Membranen anorganischer Stoffe. R. **80**, 232
Frankfurt, B., s. R. Haller
Frey-Wyssling, A., Röntgenometrische Vermessung der submikroskopischen Räume in Gerüstsubstanzen. R. **80**, 239
— Ultramikroskopische Untersuchung der submikroskopischen Räume in Gerüstsubstanzen. R. **80**, 241
Fricke, R., und G. F. Hüttig, Handbuch der allgemeinen Chemie: Hydroxyde und Oxydhydrate. B. **80**, 374
Frieß, H., s. H. Engelhard
Fritzsche, A., Neuere Verfahren zur Herstellung standfester Braunkohlenbriketts. R. **81**, 350
— H., s. A. Lottermoser
Frosch, C. J., und E. A. Hauser, Fluoreszenzlicht-Mikroskopie. R. **80**, 104
Fuller, C. S., Guttapercha. Einfluß der Vulkanisation auf das Röntgendiagramm. R. **81**, 123
— G. W., s. W. L. H. Moll
Furnas, C. C., s. A. S. Brunjer
Fürth, Einführung in die theoretische Physik. B. **81**, 354

Ganguly, K., s. P. B. Bhattacharyya
Ganz, E., Das Adsorptionsspektrum flüssigen Wassers zwischen 2,5 μ und 6,5 μ. R. **80**, 233
Gardner, H. A., Metallate. R. **81**, 349
— W. H., und W. Kappenberg, Die Natur und Konstitution von Schellack: Geschwindigkeit der Feuchtigkeitsadsorption durch Schellackfilme. R. **80**, 113
Garner, Th., Kautschuk und Zement. R. **80**, 111
Garta, I., Einfluß des C-Vitamins auf den kolloidosmotischen Druck und den Eiweißgehalt des Blutserums. R. **81**, 120
Gäumann, E., und O. Jaag, Die pflanzliche Transpiration. R. **80**, 367

Gautheret, R., s. A. Guilliermond
Gavoret, J., Quantitative Untersuchung der Adsorption metallischer Kationen an Zellulose. Der isoelektrische Punkt der Zellulose. R. **81**, 242
Gellhorn, E., und J. Régnier, La perméabilité en physiologie et en pathologie générale. B. **81**, 353
Gerretsen, F.C., Das Katadyn-Verfahren zur sterilen Kultur höherer Pflanzen. R. **80**, 236
Gersch, M., Vitalfärbung als Mittel zur Analyse physiologischer Prozesse. R. **80**, 239
— Modellversuche mit dem Nierensteinschen „Lipoidmodell" R. **80**, 240
— und E. Ries, Vergleichende Vitalfärbungsstudien. R. **80**, 244
— s. a. E. Ries
Gerstel, G., Chemische Untersuchungen an Staublungen. R. **80**, 365
Gerth, G., und A. Baumgarten, Verwendung von Filtersteinen in Flotationsapparaten. R. **81**, 253
Giedroyc, W., J. Cichocka und E. Mystkowski, Die Natur der Verbindung Polysaccharid—Guanidin. R. **80**, 362
Gilmore, B. H., Verhinderung der Kalkabscheidung aus Betriebswässern. R. **81**, 125
Glaser, G., Elektrische Beobachtungen bei der optischen Bildung und Rückbildung von Farbzentren in KBr- und KCl-Kristallen. R. **80**, 235
Glaß, J., Die qualitativen Änderungen der physikochemischen Eigenschaften der Eiweißkörper bei Krankheitszuständen. R. **80**, 369
Glazunov, A., Die Wirkung der chemischen Zusammensetzung von Kolloiden im Formsand. R. **80**, 110
— s. a. S. Prát
Glosios, T., Die Keimbildung an Ionen in übersättigten Dämpfen. O. **80**, 269
Godbole, N. N., und P. D. Srivastava, Das Schwitzen und die Schaumeigenschaften der Natron- und Kali-Resinate: Die Schaumzahl von Na- und K-Resinaten. O. **80**, 76
Goldschmid, O., s. F. Eirich
Goodeve, C. F., Die Absorptionsspektren und photosynthetische Aktivität weißer Pigmente. R. **80**, 243
Goodhue, L. D., und C. M. Smith, Die Teilchengröße staubförmiger Insektiziden. Ein neuer Sedimentationsapparat nach dem Prinzip des Differentialmanometers. R. **80**, 243
Gopala, R. G., und K. M. Pandalai, Die biologische Ammoniak-Oxydation durch Nitritbildner. R. **81**, 245
Gorbach, G., und K. Nitsche, Die Hochdruck-Ultrafiltration mit Cellophan als Mittel zur Enzymreinigung und Teilchengrößenbestimmung. R. **80**, 363
Goßner, B., Die bei der Silikose wirksamen Stoffe. R. **80**, 106
Greenfield, E. W., Restfeuchtigkeit in Zellulose-Dielektriken. R. **80**, 112
Grönwall, A., Die Verteilung der Isoagglutinine in durch Elektrophorese fraktioniertem Blutserum. R. **81**, 244
Grumbach, A., und P. Vidal, Ein neues Verfahren zur Herstellung semipermeabler Membranen. R. **80**, 234
Gründer, A., Farben für Offsetdruck. R. **80**, 114
Gruse, W. A., s. O. L. Brandes
Guilliermond, A., und R. Gautheret, Die Eigenschaft der Pflanzenzellen, Neutralrot nach Aufspeicherung in den Vakuolen wieder auszuscheiden. R. **81**, 349
Gundermann, E., Kolloidwissenschaft und Verfahrensentwicklung in der Zuckerindustrie. P. B. **80**, 376
Gwan, O. S., Mechanismus des akuten experimentellen Lungenödems. R. **81**, 248

Haidrich, K., Die photographischen Probleme der astronomischen Nebelforschung. R. **80**, 111
Halberstaedter, L., und L. Doljanski, Radiobiologische Untersuchungen an Gewebskulturen. R. **81**, 122
Halle, F., Aufbau der Eiweißmoleküle. S.-R. **81**, 334
Haller, R., und B. Frankfurt, Der Einfluß dreiwertiger Metallsalze auf Lösungen von Gummiarabikum. O. **80**, 68
Hanson, W. T., s. R. M. Evans
Harbor, C. S., s. H. J. Curtis
Harlan, W. R., s. J. A. Bradford
Harms, H., Beziehungen zwischen Stomataweite, Lichtstärke und Lichtfarbe. R. **80**, 109
Harris, E. E., s. W. E. Cohen
— T. N., s. H. Eagle
Harrison, H. E., D. C. Darrow und H. Yannet, Der ganze Elektrolytgehalt von Tieren und seine vermutliche Beziehung zur Verteilung des Körperwassers. R. **80**, 107
Hart, W. B., Ein Apparat zur Bestimmung von Gerüchen in Wasser. R. **81**, 125
Hartree, E. F., s. D. Keilin
Hasché, E., Kurze elektrische Wellen. R. **80**, 105
Hauser, E. A., s. C. J. Frosch
— W., Physiologie des Gerbstoffes in der Pflanzenzelle. R. **80**, 108
Häusler, H., und L. Vogel, Metallwirkungen: Beeinflussung der Blutgerinnung durch Metalle. R. **80**, 368
Hauttmann, A., s. M. Paschke
Havemann, R., und K. Wolff, Die Eiweißnatur des Bienen- und Crotalusgiftes. R. **81**, 120
Heinze, R., und G. Tschirpig, Die Verwendung von Braunkohlen-Spaltbitumen als Straßenbaustoff. R. **80**, 114
Heller, W., Versuch einer Systematik der Synärese. R. **80**, 103
— Die Verlangsamung der thixotropen Erstarrung durch Aminosäuren. R. **80**, 103
— O. Kratky und H. Nowotny, Die Konstitution der Eisenoxydsole. R. **80**, 102
Henglein, F. A., Grundriß der chemischen Technik. R. **81**, 127
Herbert, J., s. P. Bary
Hermans, J. J., Diffusionspotentiale. R. **81**, 115
— The diffusion of electrolytes. B. **81**, 353
— P. H., Deformationsmechanismus und Feinstruktur der Hydratzellulose: Die Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Deformationsmechanismus bei Hydratzellulosegelen. O. **81**, 143
— und A. J. de Leeuw, Deformationsmechanismus und Feinstruktur der Hydratzellulose: Deformationsmechanismus, Quellungsanisotropie und mechanische Eigenschaften stark gequollener Hydratzellulosegele. O. **81**, 300
Herzenstein, A., s. E. Cherbuliez

Heß, K., Wachstum und Aufbau der pflanzlichen Fasern. R. **80**, 105
Hey, M. J., Diffusion in zeolithischen Festkörpern. R. **81**, 117
Heuser, E., und E. Opfermann, Technik und Praxis der Papierfabrikation. B. **80**, 246
Hilsch, R., Diffusion und Reaktion von Wasserstoff in KBr-Kristallen. R. **80**, 235
Hinze, A., Entfärbungsversuche mit aktivierter Knochenkohle. R. **81**, 125
Hitchcock, L. B., Der Mechanismus der Reaktion Gas—Flüssigkeit. Absorption von CO_2 in der Oberflächenschicht durch gerührte Alkalilösungen. R. **81**, 113
Hochberger, E., s. E. Opfermann
Hock, L., s. J. Eggert
Höfer, P., Chlormagnesium und Chlorkalzium als Staubbekämpfungsmittel. R. **81**, 123
Hoffmann, J., Photolyse des Natriumchlorids durch Röntgen- sowie β- und γ-Strahlen. R. **81**, 117
— K., s. Wo. Ostwald, H. A. Wannow
Höfler, W., und A. Dietzel, Die Verfärbung von Selengläsern im Kühlofen. R. **81**, 123
— — Das Wesen der Selen-Rosafärbung. R. **81**, 123
Hofmeier, s. P. Nowak
Hofmeister, L., Die Wirkung von Äthylenglykol auf die Plastiden von Spirogyra. R. **81**, 247
Holland, A. J., und W. E. S. Turner, Die Bruchfestigkeit von Glas. R. **80**, 241
— — Bruchfestigkeit von Glas. Wirkung von Sprüngen und Rissen. R. **81**, 250
Holleman, A. F., Lehrbuch der anorganischen Chemie. B. **81**, 128
Holt, W. L., und A. T. Mc Pherson, Volumänderungen von Kautschuk beim Strecken. Wirkungen von Zeit, Verlängerungsgrad und Temperatur. R. **80**, 111
— — Die Volumänderung von Kautschuk bei Dehnung. R. **81**, 350
Holter, H., Enzymverteilung im Protoplasma. R. **80**, 372
Hopkins, H. G., Die Dicke der amorphen Schicht auf polierten Metallen. R. **80**, 101
Houot, A., Vergleichende Untersuchung der Blutveränderungen, des isoelektrischen Punktes, des Alexintiters und der Senkungsgeschwindigkeit bei Parasitenträgern. R. **80**, 370
Houwink, R., und W. G. Bürger, Elasticity, Plasticity and the Structure of Matter. B. **80**, 374
Hoyer, F., Die Einflüsse von Klebstoff, Papier und Pappe beim Bekleben. R. **80**, 112
Hückel, W., Lehrbuch der Chemie. B. **81**, 128
Hughes, A. L., Photoleitfähigkeit in Kristallen. R. **81**, 117
Hurd, Ch., Einige neue Versuche über Kieselsäuregele. R. **80**, 233
Hüttig, G. F., und E. R. Kürschner, Aktive Oxyde: Die Auflösungsgeschwindigkeiten von Aluminiumoxyden in verschiedenen Lösungsmitteln, wobei die Oxyde durch Erhitzen von basischem Aluminiumazetat in Gegenwart verschiedener Fremdgase entstanden sind. O. **81**, 40
— s. a. R. Fricke

Iljin, N. S., Mechanismus der antihämolytischen und gerinnungshemmenden Wirkung einiger Blutstabilisatoren. R. **81**, 118
Ingmanson, J. H., und A. R. Kemp, Weichgummi. Einfluß von Temperatur und O_2-Druck auf die Alterungsgeschwindigkeit. R. **80**, 242
Iterson, F. K. Th. van, Trennung von Stoffen durch Flotation. R. **80**, 234
— jr., G. van, Einige Beobachtungen an Staubfädenhaaren von Tradescantia virginica. R. **80**, 238
Ivanoff, N., s. V. Auger
Iwase, E., Fluoreszenz japanischer Hyalite in ultravioletem Lichte. R. **80**, 235
— Verteilung des Lumineszenzträgers im Gipskristall. R. **80**, 235

Jaag, O., s. E. Gäumann
Jacob, A., und P. Krische, Landwirtschaftliche Bodenpflege. B. **80**, 118
— A. E., s. D. W. Robertson
Jansen, G. V., und E. A. Smith, Wirkung des Wassergehaltes auf die Menge des durch Seidefibroin adsorbierten Zinnchlorids. R. **81**, 253
Jausserau, C., Anomalien der Lichtstreuung durch kolloide Silberlösungen. R. **81**, 242
Jayle, G., s. Y. Derrien
Jeker, L., Mikroskopische Untersuchungen über die Fettresorption im normalen Darm und bei Hemmung der Fettresorption durch Monojodessigsäure und Phlorrhizin. R. **80**, 366
Jelinek, B., s. J. Dedek
Jokisch, M., s. P. Wels
Joly, M., s. D. G. Dervichian
Jordan, O., Die Entwicklung der Anstrichmittel auf wissenschaftlicher Grundlage in den wichtigsten Industrieländern. R. **80**, 373
Jordan-Lloyd, D., Die Theorie des Gerbprozesses. R. **81**, 250
— Die Proteine als kolloide Elektrolyte. R. **81**, 251
— Beurteilung der Güte von Sohlenleder. R. **81**, 251
— Neuere Theorien über die Chemie der Gerbung. R. **81**, 251
— und R. H. Marriott, Quellung strukturierter Proteine. Einfluß des Retikulargewebes auf die Quellung von Kollagen in Wasser und Salzsäure. R. **81**, 251
— — Quellung von Proteinfasern: Quellung einzelner Kollagenfaserbündel unter Belastung. R. **81**, 251
Jost, W., Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. B. **81**, 254
Joukovsky, N.-I., s. H. G. Bugenberg de Jong
Juliusburger, F., und A. Pirquet, Thixotropie und Rheopexie von V_2O_5-Solen. R. **80**, 103
Junge, Ch., Keimwirksamkeit des Staubes. R. **81**, 113

Kaho, H., Einfluß der Kohlensäure auf die Exosmose von Elektrolyten aus Stengelzellen. R. **80**, 240
— Einfluß künstlicher Belichtung auf die Exosmose von Elektrolyten aus Stengelzellen. R. **80**, 240
Kambara, Sh., s. Y. Tanaka
Kandler, L., s. G. Scheibe
Kapitańczyk, K., s. A. Krause
Kappenberg, W., s. W. H. Gardner
Kapur, P. L., s. N. A. Yajnik, S. S. Bhatnagar
Karschulin, M., Die periodischen Potentialschwingungen des Eisens in Chromschwefelsäurelösungen. R. **80**, 101
— Das periodische Inlösungsgehen des Eisens in Salpetersäure. R. **81**, 113

Kasehagen, L., Einfluß wassergelöster Alkalien auf bituminöse Kohle. R. **81**, 250
Katsurai, T., Fällung des Eisenhydroxyds, besonders bei Temperaturen über 100°. O. **80**, 291
Kaufmann, H. F., Die Aufgaben der deutschen Fettforschung. R. **80**, 114
Kawakita, K., Chemisorption von Kohlendioxyd durch reduziertes Eisen. R. **80**, 361
Kayn, M., Das retikulare Gewebe der Haut. R. **80**, 366
Kedrowski, B., Die sauren Kolloide des Protoplasmas. Studien an Larven von Rana temporaria. R. **80**, 373
Kee, R. H. Mc, und R. H. Wilhelm, Katalytische Nitrierung von Benzol im Dampfzustand. R. **80**, 116
Keilin, D., Der Mechanismus der intrazellulären Atmung. R. **81**, 245
— und E. F. Hartree, Einige Eigenschaften von Katalase-Hämatin. R. **81**, 245
Kellermann, A., und E. Lange, Die Adsorption potentialbestimmender Ionen. S.-R. **81**, 88
Kelly, H. E., s W. Sheehan.
Kemp, A. R., s. J. H. Ingmanson
Kennard, T. G., und D. H. Howell, Spektrographische Untersuchung von siamesischen Zirkonen. R. **80**, 235
Kennedy, H. L., Portlandzement. Einfluß von Katalyse und Dispersion. R. **80**, 241
Kerr, T., Die Struktur der Wachstumsringe in der Sekundärwand des Baumwollhaares. R. **80**, 238
Kienast, F., Austauschwerkstnffe im Braunkohlenbergbau. R. **81**, 350
Kieser, A. H., Handbuch der chemisch-technischen Apparate. R. **80**, 117
King, R. O., Oxydationsschmierung. R. **80**, 243
Kirchner, F., und H. Lassen, Eine neue Interferenzerscheinung beim Durchgang schneller Elektronen durch Kristalle. R. **80**, 232
Kitajima, T., Verbindungen von Nukleinsäure mit Kaseinogen und die Wirkung von Nukleinsäure auf die Fibrinogenkoagulation. R. **81**, 117
Klauditz, W., s. I. Schütz
Klein, L., und W. T. Pearce, Polymerisierte Akrylsäurederivate. Eigenschaften, welche die Lackindustrie interessieren. R. **80**, 113
— W., Das spektrographische Verhalten von Serumultrafiltraten. R. **81**, 116
Kling, A., und G. Lecordier, Einfluß zweier blasenbildender Kampfgase und ihrer Hydrolyseprodukte auf die Grenzflächenspannung zwischen Lipoiden und physiologischer Kochsalzlösung und auf die Hydrophilie der Lipoide. R. **80**, 103
— C., s. C. Levaditi
Klobusitzky, D. v., Physikalisch-chemische Studien über Eiweiß-Alkoholgemische: Einfluß des Äthylalkohols auf die Hitzegerinnung der Serumeiweißkörper. R. **80**, 361
Kohler, D., Die Rolle des Kalziums bei der Quellung gewisser organischer Kolloide. R. **81**, 115
— Einfluß des Kochsalzes auf die Durchtränkung gewisser natürlicher organischer Kolloide in Nichtelektrolytlösungen. R. **81**, 247
Kokkoros, H., s. Wo. Ostwald
Kolarow, N., s. D. Balarew
Kölbl, W., s. Wo. Pauli
Kopaczewska, I., und W. Kopaczewski, Gelbildung von Sera mittels Ätznatron und ihr Mechanismus. R. **80**, 238
— W., Gelierung der Blutbestandteile. R. **80**, 238
— s. a. A. Dognon
Koppel, I., s. R. Abegg
Koppenhöfer, G. F., Morphologische Untersuchungen über das Verhalten des Quarzstaubes im silikotischen Gewebe. R. **80**, 107
Kotera, A., s. I. Sakurada
Kozlowska, A., Phosphorabsorption durch Pflanzen in Abhängigkeit von der C_H im Medium. R. **80**, 108
Kramer, J., s. H. Zahn
Kränzlein, G., Entwicklung, Umfang, Bedeutung und Chemie der Kunststoffe. R. **80**, 373
Krassnoff, D., und L. Reiné, Wahrscheinliche Dimensionen des Aphthenfiebervirus. R. **80**, 370
Kratky, O., s. F. Breuer, W. Heller
Kratz, L., Reinigung von Kolloiden durch Elektrodialyse. O. **80**, 33
Kraus, A., Das Verhalten von Harzen in Nitrozelluloselacken. R. **80**, 114
Krause, A., Katalytische H_2O_2-Zersetzung und die „aktiven Stellen" der amorphen Eisen(III)hydroxyde und ihrer Zersetzungsprodukte. R. **80**, 101
— Katalytische H_2O_2-Zersetzung und die „aktiven Stellen" der Zersetzungszustände, die bei der Entwässerung natürlicher und künstlicher Eisen(III)-hydroxyde auftreten. R. **80**, 101
— und K. Dobrzyńska, Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde: Die hypotonische Außenlösung als Ursache der Alterung des röntgenographisch amorphen Eisen(III)hydroxyds. O. **81**, 45
— und K. Kapitańczyk, Herstellung und Eigenschaften kolloidzerteilter Gase sowie ihre Bedeutung in Natur und Technik. O. **80**, 273
Kraut, H., und E. Tria, Kristallisiertes Pepsin nach Northrop und eiweißfreies Pepsin nach Brücke. R. **81**, 119
Krczil, Fr., Die Weiterentwicklung der Adsorptionstechnik im Jahre 1936. P. B. **80**, 122
Kremer, C. B., Ein Dialysator mit konstantem Volumen. R. **80**, 104
Kresse, H., Haftfestigkeit und Gütebestimmung bei Emulsionsbitumen. R. **80**, 243
Krische, P., s. A. Jacob
Krüger, P., F. Duspiva und F. Fürlinger, Tetanus und Tonus der Skelettmuskeln des Frosches, eine histologische, reizphysiologische und chemische Untersuchung. R. **80**, 364
Kruyt, H. R., und J. Th. G. Overbeek, Dielektrische Messungen an hydrophilen Kolloiden: Messungen bei 0,857 m Wellenlänge. O. **81**, 257
— s. a. P. J. Denekamp
Kulakoff, N. N., Viskosität und Plastizität disperser Systeme: Vergleich dreier Methoden zur Bestimmung der plastisch-viskosen Eigenschaften der Torfmasse. O. **80**, 204
Kürschner, E. R., s. G. F. Hüttig
Küster, E., Probleme und Ergebnisse der experimentellen Zellforschung. R. **81**, 117

Laatsch, W., Profildiagramme als Eichmaterial für Bodenkartierung und Bodenbewegung. R. **80**, 234
Labes, R., und F. Billmann, Kolloidchemische Eigenschaften chemotherapeutisch wirksamer Stoffe und ihre Beziehungen zur Konstitution. R. **80**, 364

Laibach, Fr., s. H. Cordes
Lalande, A., Introduction à la cinétique des réactions chimiques en phase gazeuse. B. **81**, 256
Lamb, M. C., und W. E. Chapman, Chlorkautschuk in der Lederzurichtung. R. **80**, 242
Lamel, H., Künstlicher Kautschuk. R. **81**, 252
Lamoth, E., s. D. v. Deseö
Lane, T. B., und P. White, Eine verbesserte Methode zur ultramikroskopischen Messung der Elektrophorese. R. **81**, 243
Lang, A., s. R. Bierich
Lange, E., s. A. Kellermann
Larson, L., s. T. I. Taylor
Lassen, H., s. F. Kirchner
Laub, A., s. Wo. Pauli
Launer, H. F., Vereinfachte Bestimmung von Harz in Papieren und Zellstoff. R. **81**, 124
Lavollay, J., Applications de la 8-Hydroxyquinoléine à l'analyse biologique et agricole. B. **81**, 256
— Recherches sur le magnésium en biochimie animale. B. **81**, 256
— Le magnésium dans les terres arables. B. **81**, 256
Lazar, A., Lackverdünnungsmittel aus kalifornischem Erdöl. R. **80**, 114
Lea, C. H., Antioxydantien und die Konservierung von Speisefetten. R. **80**, 115
— F. M., und C. H. Desch, Die Chemie des Zements und Betons. R. **80**, 245
Lecordier, G., s. A. Kling
Lee, H. N., Der mikroskopische Mechanismus der Harzleimung. R. **81**, 124
— O. I., Eine neue Eigenschaft der Materie: Reversible Lichtempfindlichkeit von Hackmanit von Barcroft (Ontario). R. **80**, 104
Lees, C. S., Struktur polierter Metallflächen. R. **80**, 101
Leeuw, A. J., s. P. H. Hermans
Lefevre, U. L., s. W. F. Bale
Leitner, I., Die Quantenausbeute bei der Verfärbung von Steinsalz durch Röntgen-, γ- und β-Strahlen. R. **80**, 235
Lemétayer, E., s. G. Ramon
Lentz, O., und W. Schäfer, Gonokokken. R. **80**, 107
Lepeschkin, W. W., Zell-Nekrobiose und Protoplasmatod. B. **80**, 117
— Thermo- und photochemische Erscheinungen beim Absterben der Zelle. R. **80**, 372
Levaditi, C., C. Kling, M. Païc und P. Haber, Die ungefähre Teilchengröße des Poliomyelitisvirus. R. **80**, 106
— M. Païc und D. Kraßnoff, Die ungefähre Teilchengröße des fixen und des Straßenvirus. R. **80**, 107
— — — Ultrafiltration und ungefähre Teilchengröße des Virus der Nicolas-Favre'schen Krankheit. Die Rolle der Virulenz. R. **80**, 107
— — — Ultrafiltrierbarkeit und wahrscheinliche Teilchengröße des Vaccinevirus. R. **80**, 237
Liebaldt, E., Rhythmische Fällungen in pflanzlichen Geweben. R. **80**, 239
Liebmann, H., s. J. A. Crowther
Liesegang, R. E., Ein Formkatalysator. O. **81**, 1
Lieser, Th., Die Lösungszustände der Zellulose. S.-R. **81**, 234
Lindenberg, A., s. G. Fontès
Lindner, K., Die kolloidchemischen und waschtechnischen Eigenschaften hydratisierbarer Kolloide im Vergleich mit der Seife: Das Waschvermögen der Kolloidlösungen, ihre Oberflächenaktivität. R. **80**, 114
Lindsay, F. K., s. G. J. Fink
Linke, F., und B. de Rudder, Medizinisch-meteorologische Statistik. R. **80**, 117
Lison, L., Histochemische Untersuchungen über die Salzsäuresekretion des Magens. R. **81**, 125
Lisse, M. W., s. J. T. Pedlow, M. E. Smith
Lottermoser, A., und H. Fritzsche, Potential- und Überführungsmessungen an Eisenoxydhydrosolen. O. **80**, 44, 116, 380
Luchsinger, W., Disperse Gase: Blasengröße und Aufstiegzeit. O. **81**, 180
Lüdtke, M., Das Hautsystem pflanzlicher Fasern und Haare. R. **80**, 109
Lumière, A., Grundlagen und Praxis der neuen Humoralmedizin. B. **80**, 118
— und P. Meyer, Kolloidik der anaphylaktischen Reaktion in vitro: Die Veränderung der Hydratation der Teilchen. R. **80**, 237
Lüppo-Cramer, Synäresis-Erscheinungen beim Jodsilber. O. **80**, 72
— Korngröße und Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers. O. **80**, 215
— Desensibilisierung durch Druck. O. **81**, 222
Lustig, B., Art der Bindung der Eiweißverdauungsprodukte beim Übertritt in das Blut. R. **80**, 365
— und T. Ernst, Eiweißzucker, Eiweißgehalt und Kohlenhydratindex der Sera und Körperflüssigkeiten verschiedener Tierarten. R. **81**, 121
Luthra, R. K., s. S. S. Bhatnagar
Luyet, B., Mechanismus des Zelltods durch hohe Drucke; die beim Tode der Hefe auftretenden Zellveränderungen. R. **81**, 349

Machu, W., Eine neue Sparbeiztheorie und eine neue Methode zur Beurteilung von Sparbeizen. R. **80**, 241
Macleod, J., s. E. Ponder
Mahajan, L. D., Einfluß des Lichtes auf die Oberflächenspannung von Seifenlösungen. R. **80**, 232
Maisner, H. ,s. J. C. Olsen
Malhotra, R. L., s. N. A. Yajnik
Manchot, W., Anorganisch-chemisches Praktikum. B. **81**, 352
Manegold, E., Kapillarsysteme: Systematik der Hohlraumsysteme. O. **80**, 253. — Die rechnerische und experimentelle Bestimmung des Hohlraumvolumens in kompakter bzw. kohärenter Materie. O. **81**, 19. — Die Durchlässigkeit kanal-, gerüst- und netzartiger Kapillarsysteme für Flüssigkeiten und Gase. O. **81**, 164. — Die Durchlässigkeit kanal-, gerüst- und netzartiger Kapillarsysteme für Gase. O. **81**, 269
— und K. Solf, Kapillarsysteme: Das effektive Hohlraumvolumen in verzweigten Kanalsystemen. O. **81**, 36
Mann, D., Moderne Trockenreinigungsseifen. R. **80**, 115
Markwood, L. N., Nikotintorf. R. **80**, 115
Marriott, R. H., s. D. Jordan-Lloyd
Mathä, A., Der Seidenglanz der Kakteenblüten. R. **81**, 246

Mathieu, S., s. R. Chevalier
Matsumoto, N., Die in verschiedenen anorganischen und organischen Medien entstandenen $PbCrO_4$-Kristalle. R. **81**, 114
Mayer, E., Die Bedeutung der Gewebekulturen für die theoretische Biologie. R. **80**, 110
— Die Messung der Kräfte, die in kolloiden Medien auf wachsende Zellen wirken. R. **80**, 371
Medwedew, G., Kinetische Theorie der alkoholischen Hefegärung. R. **80**, 238
Mehner, W., Gasausscheidung als Ursache des Filtereffekts. R. **80**, 116
Mellander, O., Kataphoretische Untersuchungen über die Bindungsverhältnisse des Cholesterins im Blutserum. R. **81**, 244
Meischke, D., Einfluß der Strahlung auf Licht- und Dunkelkeimer. R. **81**, 246
Meißner, R., Protoplasmatische Anatomie der Wasserspalten. R. **81**, 247
Mendeléeff, P., Die Krebsdiagnostik. R. **80**, 106
Merckel, J. H. C., und E. H. Wiebenga, Die Dehnung von Gelatine unter Einfluß von Salzen. O. **80**, 315
Merker, E., Der Lichttod feuchthäutiger, wechselwarmer Tiere. R. **80**, 109
Meyer, K. H., und C. Ferri, Die elastischen Eigenschaften der elastischen und kollagenen Fasern und ihre molekulare Deutung. R. **80**, 102
— — Die Eigenschaften höherer Polymerer in Lösung. R. **80**, 111
— und N. P. Badenhuizen jr., Umwandlung von Hydratzellulose in native Zellulose. R. **81**, 350
— P., und M. A. Thibaudet, Winterung und Sommerung der Gehäuseschnecken. Die mittlere Größe der kolloiden Teilchen der Hämolymphe. R. **80**, 370
— s. a. A. Lumière
Michel-Jaffard, Struktur der Fasern von Stroh, Alfa, Leinen und Baumwolle. R. **80**, 112
Mikeska, L. A., Die chemische Struktur von Schmierölen. R. **80**, 242
Miller, M. A., Kristallisation von Jod und Jodiden in Gelen. O. **80**, 327
Milliken, M. E., s. W. F. Petersen
Mirsky, A. E., Die Koagulation des Myosins im Muskel. R. **80**, 109
— Koagulation im Myosin durch Entwässerung. R. **80**, 109
— und M. L. Anson, Die reduzierenden Gruppen der Proteine. R. **80**, 106
Mischustin, E. N., Größe des durch die Kräfte der Osmose und Quellung bestimmten intrazellularen Druckes bei den Bodenbakterien. R. **81**, 245
Mittasch, A., Katalytische Verursachung im biologischen Geschehen. B. **80**, 373
Mittra, R. N., Bildung periodischer Niederschläge bei Abwesenheit eines fremden Gels. R. **80**, 233
Model, A., Die Erzeugung von Ballungsbildern in kolloiden Cholesterinlösungen und cholesterinierten Lipoidgemischen durch Salz- und Säurewirkung. R. **81**, 117
Modern, F., und G. Ruff, Konzentration und Reinigung von Toxinen und Toxoiden durch Ultrafiltration. R. **80**, 106
— — Polarimetrie, Refraktometrie und Eiweißgehalt des Serums immunisierter Pferde. R. **80**, 107
Möhl, H., Quellungsmessung als Betriebskontrolle gegen Haarrisse. R. **80**, 110
Moll, W. L. H., Neuere Arbeiten über Aerosole 1934—1936 (Staub, Rauch, Nebel). S.-R. **81**, 225
— und G. W. Fuller, Das System: Benzylzellulose—Benzol—Äthanol. O. **80**, 320
Möllendorf, W. v., Zellenviskosität. R. **81**, 122
Montfort, C., Karotinoide, Photosynthese und Quantentheorie. R. **80**, 105
Moore, A. R., Das strukturelle Gerüstwerk des Protoplasmas. R. **81**, 122
Morel, Ch., Die Ausflockung eines Gemisches von Serum und salzfreiem Kolloid. R. **80**, 368
Morrell, J. C., C. G. Dryer, C. D. Lowry jr. und G. Egloff, Gummi in gekracktem Benzin. Seine Bildung und Zusammensetzung. R. **80**, 113
Morse, J. F., s. W. Clayton
Moscher, H. H., Die Mizellarstruktur der Kunstseide in Beziehung auf das Färben. R. **81**, 349
Mühlmann, M., Der gegenwärtige Stand der Altersfrage. R. **80**, 106
Müller, E. O., Harz- und Montanwachsleimung für Feinpappen. Einfluß der Trocknungsverfahren. R. **80**, 243
— R., Allgemeine und technische Elektrochemie nichtmetallischer Stoffe. B. **81**, 351
Münch, Die Beständigkeiten und schutzkolloide Wirkung neuer Textilhilfsmittel. R. **80**, 242
Murray, K. A., Natur und Menge von im Abwasser vorhandenen Kolloiden: Die Elektrodialyse von Abwasser. R. **80**, 115
Myers, R. J., und W. D. Harkins, Wirkung von Spuren von Metallionen auf Grenz- und Oberflächenschichten und auf die Oberfläche von Wasser. R. **80**, 234

Neudert, W., Der Labungsvorgang in seinen vier Phasen und seine Abhängigkeit von äußeren Faktoren. R. **81**, 253
Neuschul, P., Pharmazeutische Industrie und Kolloidchemie. P. B. **80**, 248
Nicloux, M., Die Diffusion des Äthylalkohols bei den Meerestieren und die Hypothese gebundenen Wassers. R. **81**, 249
Niel, C. B. van, s. D. Spence
Nielsen, A., Chlorkautschuk und die übrigen Halogenverbindungen des Kautschuks. B. **80**, 245
— E. R., Das Gerben von Leim mit Formaldehyd. Die Anwendung auf die Herstellung von Hektographenmassen. R. **80**, 104
Nitsche, K., s. G. Gorbach
Niwase, Y., s. N. Sata
Nord, F. F., und R. Weidenhagen, Ergebnisse der Enzymforschung. B. **81**, 126
Nordmann, J., s. P. Reiß
Nowak, P., und H. Hofmeier, Möglichkeiten zur Anwendung neuer Kunststoffe. R. **80**, 243

Obrist, J., Eine neue Methodik zur Erzeugung von „Liesegang'schen Ringen" in Gelen. O. **81**, 327
Oettel, H., Einwirkung organischer Flüssigkeiten auf die Haut. R. **80**, 105
Oguri, S., und T. Yoshida, Direkte Bestimmung der Sorptionswärme des Wasserdampfs durch Zellulose mit dem Eiskalorimeter. R. **80**, 361
Okamura, S., s. I. Sakurada
O'Kane, W. C., und W. C. Baker, Bestimmungen des Eindringens von Öl in Insekteneier. R. **80**, 244

Okkels, H., und K. Overgard, Wirkung hochfrequenter Ströme auf normale Gewebe und maligne Tumoren in Mäusen. R. **81**, 122
Ollendorff, G., und H. Andresen, Verzögerer und Beschleuniger bei der Reduktion von Silbersalzen. R. **81**, 123
Olmer, J., s. J. Roche
Olsen, J. C., und H. Maisner, Vanadiumkatalysatoren. Ihr Verhalten und ihre Vergiftung durch Arsen in der Schwefelsäurefabrikation. R. **81**, 113
Opfermann, E., und E. Hochberger, Die Bleiche des Zellstoffs. B. **80**, 246
— s. a. E. Heuser
Ostwald, Wo., Theorie der Burton'schen Regel. O. **80**, 304
— Die osmotische Methode zur Bestimmung von Teilchengewichten kolloider Lösungen. O. **81**, 195
— und K. Hoffmann, Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität: Der Ionen-Antagonismus bei der Flockung. O. **80**, 186
— H. Kokkoros und K. Hoffmann, Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität: Der Einfluß von Nichtelektrolyten. O. **81**, 48
Overbeek, J. Th. G., s. H. R. Kruyt, A. J. Rutgers

Païc, M., s. C. Levaditi
Pabst, H., s. W. Ziegelmayer
Panda, K. M., s. R. G. Gopala
Papsdorf, W., Strukturuntersuchungen über Rauhigkeit und Korngröße mittels Elektroneninterferenzen. R. **80**, 232
Paschke, M., und A. Hauttmann, Die Diffusion von C, Si und Mn in festem und flüssigem Eisen. R. **80**, 241
Pauli, Wo., W. Kölbl und A. Laub, Der Aufbau hochgereinigter sulfidischer Sole: Das Sb_2S_3-Sol. O. **80**, 175
Pearce, W. T., s. L. Klein
Pedersen, K. O. und J. Waldenström, Das Bilirubin in Blut und Galle, untersucht durch Elektrophorese und Ultrazentrifugierung. R. **80**, 370
Pedlow, J. T., und M. W. Lisse, Der Einfluß von Elektrolyten im Nährmedium auf die elektrophoretische Wanderung von Escherichia coli. R. **80**, 366
Péterfi, T., s. Fr. Buchthal
Petersen, F. W., Schwimmaufbereitung. B. **81**, 351
— Die Adsorption von Ölsäure und Natriumoleat bei der Schwimmaufbereitung von Schwerspat. O. **81**, 212
— W. E., The patient and the weather. B. **81**, 254
— und M. E. Millikan, The patient and the weather. B. **81**, 254
Pfeiffer, H., Quantitative Bestimmung von Molekularkräften des Protoplasmas. R. **80**, 239
— Refraktometrische Befunde an ruhenden und mitotischen Zellkernen und die Metastruktur der protoplasmatischen Grundsubstanz. R. **80**, 366
— Der physikalische Einfluß des Mediums auf in vitro kultiviertes Gewebe von Invertebraten. R. **80**, 371
— Emission elektrischer Wellen durch lebende Protoplasten. R. **81**, 247
Pherson, A. T. Mc, s. W. L. Holt
Pinoy, P. E., und G. Fabiani, Einfluß der Gerinnung auf das Sensibilisierungsvermögen eines Antigens. R. **81**, 247
Piper, J. D., D. E. F. Thomas und C. C. Smith, Öl-imprägniertes Papier. R. **80**, 242
Pirquet, A., s. F. Juliusburger
Plötner, K., Nephelometrische Untersuchungen der Bluteiweißkörper: Quantitative Globulinschnellbestimmung. — Die Sulfosalizylsäurereaktion als Eiweißbestimmungsmethode? R. **80**, 367
Pohl, Photochemische Vorgänge in Kristallen in ihrer Bedeutung für die Photographie. R. **81**, 349
Ponder, E., Wirkung einfacher Hämolysine in hypotonischen Systemen. R. **80**, 240
— und J. Macleod, Potential und Respiration der Froschhaut. R. **80**, 109
Prát, S., und A. Glazunov, Elektroinjektion als Methode der Pflanzenphysiologie. R. **80**, 108
Pregl, F., und H. Roth, Die quantitative organische Mikroanalyse. B. **81**, 254
Preston, F. W., Der Zeitfaktor bei der Glasprüfung. R. **81**, 250
Prettre, M., Einfluß das von der Glaswand adsorbierten Gases auf die Kettenreaktion von Wasserstoff und Sauerstoff. R. **80**, 232
— Réactions en chaines. B. **81**, 256
Prockat, F., Physikalische Grundlagen, Probleme und derzeitiger Stand der Filtration. R. **80**, 244
Procopiu, St., Die elektromotorische Kraft der bewegten Metalle an Wasser und ihr elektrokinetisches Potential. R. **80**, 103
Prunell, A., Herstellung kolloiden Goldes nach dem Verfahren von Borowskaya. Ergebnisse bei Neurosyphilis. R. **81**, 247
Przyłecki, St. J. v., H. Rafalowska und J. Cichocka, Chemische Gruppen der Proteine, die Affinitäten zu Polysacchariden besitzen: Rolle des Lysins, Leucins, Phenylalanins, Cystins und Tryptophans. R. **80**, 362
Puls, H. O., Die Oberflächenspannung einer bewegten Quecksilberfläche. R. **81**, 241

Raalte, M. H. van, Einfluß von Glukose auf die Auxinproduktion der Wurzelspitze von Vicia Faba. R. **80**, 236
Rabald, E., Bekämpfung der Korrosion durch Maßnahmen beim korrodierenden Mittel. R. **81**, 122
Rafalowska, H., s. St. J. v. Przyłecki
Ramon, G., Die Flockung in den Gemischen filtrierter Tetanusbouillon und antitetanischem Serum. R. **80**, 369
— E. Lemétayer und R. Richou, Die Bestimmung des Antigengehaltes des Tetanustoxins und Anatoxins durch die Flockung. R. **80**, 369
Rank, V., s. M. Dolch
Ray, Th. W., Eine mikrochemische Untersuchung menschlicher Gallensteine. R. **80**, 365
Reed, M. C., s. A. W. Campbell
Régnier, J., s. E. Gellhorn
Reiné, L., s. D. Krassnoff
Reinkober, O., Die Festigkeit und Elastizität dünner Quarzfäden. R. **80**, 102
Reising, J. A., Elektrostatisches Verhalten von Pigmenten. R. **81**, 250
Reiß, P., Oxydoreduktionsbedingungen, unter denen die Produkte der Papainverdauung der Gelatine in Gegenwart von Papier eine Kondensation erfahren. R. **80**, 237

Reiß, P., J. Nordmann und Ch. Reiß, Die physikochemischen Bedingungen der Linsentrübung. R. **81**, 249
Remesow, I., und O. Sepalowa, Physikalisch-chemische Untersuchungen über den kolloiden Zustand von Cholesterin, Cholesterinester und Lezithin: Die Reduktions-Oxydationseigenschaften des Cholesterins und seiner Derivate in kolloidem Zustand. R. **81**, 114
— und J. Sosi, Physikalisch-chemische Untersuchungen über den kolloiden Zustand von Cholesterin, Cholesterinester und Lezithin: Das Quasi-Redoxpotential der Cholesterinsole. R. **81**, 114
Remy, H., Grundriß der anorganischen Chemie. B. **81**, 352
Reuter, L., Protoplasmatik vergilbender Blätter. R. **80**, 239
Rey, M., Fettsäure und Seifen bei der Schwimmaufbereitung oxydischer Kupfererze. R. **80**, 110
Richardson, E. G., Sedimentationsanalysen mittels Photozellen. O. **81**, 87
Ries, E., Entwicklungs- und Differenzierungsperioden der Zelle. R. **80**, 369
— Der Zelltod. R. **80**, 370
— und M. Gersch, Die Zeitdifferenzierung und Zeitspezialisierung während der Embryonalentwicklung von Aplysia limacina L. Die vitale Färbung. R. **81**, 125
— s. a. M. Gersch
Riesenfeld, E. H., und T. L. Chang, Homogene Reaktionen mit wellenförmigem Geschwindigkeitsverlauf. R. **80**, 101
Robertson, D. W., und A. E. Jacobson, Physikalische Studien über zweischichtige Anstrichfarbensysteme. R. **80**, 113
Robinson, R. H., Sprührückstände auf Äpfeln. Hilfslösungsmittel zu ihrer Beseitigung. R. **80**, 115
Roche, J., und R. Combette, Der osmotische Druck und das Molekulargewicht verschiedener Erythrocruorine. R. **80**, 237
— — Der physikalische Zustand des Globins und das Molekulargewicht des durch Vereinigung von Protohämatin und Globin erhaltenen Methämoglobins. R. **80**, 237
— J. Olmer und L. Samuel, Die Eiweißkörper der Transsudale (Aszitesflüssigkeiten) und die Serumeiweißkörper. R. **81**, 248
Rohde, G., Die Bedeutung des Kaliums für die Wurzelentwicklung der Pflanzen. R. **80**, 237
Rosenmann, M., Die Beziehungen des Thrombolysins und Thromboligins zur Blutgerinnung: Fibrinolyse. R. **81**, 119
Roßmann, E., Neue Methoden zur Prüfung von Anstrichfilmen. R. **80**, 232
— Wesen, Eigenschaften und Erfahrungen mit Tekaolen. R. **81**, 124
— Wesen, Zweck und Eigenschaften des Einheits-Lack-Firnis (EL-Firnis). R. **81**, 124
Roth, H., s. F. Pregl
— W., Chemie und Technik der Gegenwart. B. **80**, 245
Roy, M., s. A. Boutaric
Rudder, B. de, s. F. Linke
Ruff, G., s. F. Modern
Russell, G. A., Wachstum und Auflösung von Kristallen unter örtlicher Beanspruchung. R. **80**, 234
Rutgers, A. J., und J. Th. G. Overbeck, Elektrophoresegeschwindigkeit und elektrische Leitfähigkeit bei hydrophoben Kolloiden. R. **81**, 115
Saito, G., s. F. Breuer
— N., s. I. Sakurada
Sakurada, I., und A. Kotera, Die Veränderung der Viskositätseigenschaften der Zellulose. R. **80**, 112
— und S. Okamura, Die Molekülverbindungen der Zellulose durch Bestimmung des scheinbaren spezifischen Volumens und röntgenographische Ermittlung des kristallographischen Elementarkörpers der gequollenen Zellulose. O. **81**, 199
— und N. Saito, Ein einfaches Überlauf-Viskosimeter und seine Verwendung bei der Bestimmung von Lösefähigkeiten organischer Flüssigkeiten für Zelluloseester. O. **81**, 208
— s. a. M. Taniguchi
Sanborn, J. R., Von Pilzen erzeugte Gummiarten. Ihre technische Bedeutung. R. **81**, 350
Sandor, G., Der isoionische Punkt der Serumeiweißkörper: Einfluß der Neutralsalze auf den isoionischen Punkt. R. **81**, 249
Sastri, B. N., und M. Sreenivasaya, Konduktometrische Bestimmung der Enzymaktivität. R. **80**, 104
Sata, N., Einfluß von Ultraschallwellen auf die Kolloidlöslichkeit: Peptisation von Kohle in Äthyläther. O. **81**, 182
— und Y. Niwase, Wirkung der Ultraschallwellen auf die Kolloiderscheinungen: Peptisation von Quecksilbersulfid. O. **81**, 294
Sauer, E., Kolloidchemisches Praktikum. B. **80**, 245
— H., Der Sedimentograph. O. **80**, 287
Savage, W. N., Lösung, Verlagerung und Fällung von Mangan. R. **80**, 235
Schäfer, W., s. O. Lentz
Schales, O., s. G. Barkan
Schauberger, O., Vorkommen eines gelben lichtempfindlichen Steinsalzes im Haller Salzberg. R. **80**, 234
Scheffer, F., Agrikulturchemie. B. **80**, 119
Scheibe, G., L. Kandler und H. Ecker, Polymerisation und polymere Adsorption als Ursache neuartiger Absorptionsbanden organischer Farbstoffe. R. **80**, 104
Scheiber, Kolloquium über Fragen der Anstrichstoffe. R. **81**, 125
Scheifele, B. F. H., Topische Struktur der Ölmoleküle, Polymerisation und Verfilmung. O. **80**, 219
Scheuring, H., Kalziumstoffwechsel in der ersten Phase der Blutgerinnung. Mechanismus der Thrombenbildung. R. **81**, 244
Schloemann, E., und A. Altendörfer, Das Trocknen von Papierbildern. R. **80**, 111
— und E. Trabert, Die Mikrophotographie als Hilfsmittel bei der Untersuchung von Photopapieren. R. **81**, 250
Schmidt, H., Plasmolyse und Permeabilität. R. **81**, 118
— W. J., Feinbau der Filopodien, insbesondere ihre Doppelbrechung bei Miliola. R. **80**, 241
— Doppelbrechung von Chromosomen und Kernspindel und ihre Bedeutung für das kausale Verständnis der Mytose. R. **81**, 121
— Doppelbrechung der Cilien. R. **81**, 246
— Die Doppelbrechung von Karyoplasma, Zytoplasma und Metaplasma. R. **81**, 246
Schnarf, K., Der anatomische Bau der harten Schale des Samens der Cycadaceen. R. **81**, 118
Schnurmann, R., Die Größe von Gasblasen in Flüssigkeiten. O. **80**, 148

Schoenberg, E., Bau und Verteilung der dunklen Materie im Weltenraum. R. **80**, 104
Schönleber, Kl., Manganvererzung der Pflanzenzellmembranen. R. **80**, 241
Schormüller, J., Die Adsorption von Farbstoffen an Proteine des Fleisches. O. **80**, 155
— s. a. K. Beck
Schouten, C., Strukturen und Texturen von synthetischen Platzwechseln im „offenen Raum". R. **81**, 116
Schramek, W., und O. Succolowsky, Die Reaktion Metallhydroxyd—Zellulosefaser: Umwandlungsreaktion der aus hochkonzentrierten Ätznatronlaugen erhaltenen Natronzellulosen. O. **80**, 129
Schulz, H. R., Problematisches zur Frage nach der Bedeutung der inneren Reibung. R. **81**, 115
Schumacher, C. W., Die Wanderung des Fluoreszeins in den Haaren von Curcurbita Pepo. R. **80**, 105; **81**, 246
Schütz, I., W. Klauditz und P. Wirtsfeld, Schnellmethode zur Bestimmung der Kupfer-Viskosität von Zellstoffen. R. **81**, 124
Schütza, H., s. P. A. Thiessen
Schwarz, G., Stoffe, die eine Blauschwarz-Entwicklung von Gelatine-Chlorsilberpapieren herbeiführen. R. **80**, 373
— und O. Fischer, Die Hüllsubstanz der Fettkügelchen der Milch. R. **80**, 237
— L., s. F. Fleischmann
Schweyer, H. E., s. R. N. Traxler
Seifriz, W., Spiererlinse und kolloide Struktur. R. **81**, 243
Seybold, A., Lichtfaktor photophysiologischer Prozesse. R. **81**, 246
Seyewetz, A., Entwicklungsschleier, verursacht durch Spuren von Kupfersalzen. R. **81**, 123
Sepalowa, O., s. I. Remesow
Sheehan, W. E., H. E. Kelly und W. H. Carmody, Inden-Kumaron-Solventöle. R. **81**, 124
Shimizu, Y., und N. Takatori, Die Abhängigkeit der diamagnetischen Suszeptibilität des Quarzes von der Korngröße. R. **80**, 232
— — Größenabhängigkeit der diamagnetischen Suszeptibilität des Quarzes. R. **80**, 362
Simon, A., Hydrogele: Das System Manganoxyd—Wasser. R. **80**, 235
Simonis, W., Abhängigkeit des osmotischen Wertes vom Bodenwassergehalt bei Pflanzen verschiedener ökologischer Gruppen. R. **80**, 105
Sjostrom, O. A., Mikroskopie der Stärkearten und ihrer Modifikationen. R. **81**, 252
Smekal, A., Einfluß der Ritzbreite auf die Bruchfestigkeit von Fensterglas. R. **81**, 250
Smith, E. A., s. G. V. Jansen
— M. E., M. W. Lisse und W. P. Davey, Die Wirkung gewisser Röntgenstrahlen auf die elektrophoretische Beweglichkeit von Escherichia coli. R. **80**, 366
Solf, K., s. E. Manegold
Sosi, J., s. I. Remesow
Spence, D., und C. B. van Niel, Bakterielle Zersetzung von Kautschuk in Hevea-Latex. R. **81**, 123
Splittgerber, A., Die Rolle der kolloiden organischen Stoffe im Kesselspeisewasser und Kesselwasser. P. B. **80**, 120
Springer, R., Glanzvernickelung. R. **81**, 123
Sreenivasaya, M., s. B. N. Sastri
Srivastava, P. D., s. N. N. Godbole
Stach, E., Geologische Staubsedimente im Vergleich mit technischen Staublagerungen. R. **80**, 244
Stadnikoff, G., Huminsäuren. O. **80**, 60
Stapp, C., und H. Bortels, Azotobakterwachstum und Stickstoffbindung in Abhängigkeit vom Wetter. R. **81**, 246.
Stauff, J., s. P. A. Thiessen
Steigmann, A., Emulsionstechnische Erfahrungen mit wässerigen Harnstoff-Eiweißlösungen. O. **80**, 217
— Farbharze, sowie Klebstoffe und Textilfarbstoffe aus Harnstoff. O. **81**, 330
Stellwaag, A., Die Bedeutung der Bitumenemulsionen. R. **80**, 114
Stessel, T. A., s. E. S. Awtonomowa
Stockenberg, W., Die Orte besonderer Vitalfärbbarkeit des Hühnerembryos und ihre Bedeutung für die Formbildung. R. **80**, 373
Stokar, W. v., Vorgeschichtliche Lederfunde und Lederverwendung. R. **80**, 242
Stoltzenberg, H., Nebelbildung durch Infarktverschwelung organischer Stoffe. R. **80**, 233
Strugger, S., Die Vitalfärbung als gewebsanalytische Untersuchungsmethode. R. **80**, 372
Succolowsky, O., s. W. Schramek
Suito, E., Thermische Analyse der katalytischen Wirkung von Kolloiden. R. **80**, 361
Suolahti, O., Einfluß des elektrischen Stromes auf die Plasmapermeabilität pflanzlicher Zellen. R. **80**, 240
Swai, R. C., s. J. W. Mc Bain

Takatori, N., s. Y. Shimizu
Taliaferro, N. L., Einige Eigenschaften des Opals. R. **80**, 234
Tanaka, Y., und Sh. Kambara, Der Joule-Effekt des Kautschuks. R. **81**, 114
Taniguchi, M., und J. Sakurada, Elektrometrische Untersuchung über die Organosole der hochpolymeren Naturstoffe. R. **80**, 112
Taylor, T. I., L. Larson und W. Johnson, Mischbarkeit von Alkohol und Ölen. R. **80**, 113
Teindl-Czech, L., Die Generationsdauer der Hefe in Abhängigkeit von Strahlenwirkungen. R. **80**, 372
Te-Tchao, O., Die Größe in Luft suspendierter Rauchteilchen. R. **81**, 242
Tetsch, Chr., und K. Wolff, Das Skorpiongift. R. **81**, 121
Thames, F. C., Bestimmung von Phthalat-Plastifizierungsmitteln. R. **80**, 243
Theorell, H., Die freie Eiweißkomponente des gelben Ferments und ihre Kupplung mit Lactoflavinphosphorsäure. R. **81**, 119
Thévenet, S., s. A. Boutaric
Thibaudet, M. A., s. P. Meyer
Thiel, A., Eine Voltasche Säule, die lediglich aus Elektrolyten aufgebaut ist. R. **80**, 103
Thiele, H., Salzbildung und Basenaustausch der Graphitsäure. O. **80**, 1
Thiessen, P. A., und H. Schütza, Zusammenhang zwischen dem Feinbau von Kristallflächen und der Struktur der auf ihnen entstehenden Reaktionsschichten. R. **80**, 361
— J. Stauff und W. Wittstadt, Einfache oder Doppelmoleküle in kristallisierten Seifen? R. **80**, 114

Thomas, D. E. F., s. J. D. Piper
Tien Kiu, Die durch Natriumsalizylat sensibilisierten photographischen Platten. R. **80**, 111
Tiemeyer, R., Zusammenhänge zwischen realem Kristallwachstum und Gitterbaufehlern, untersucht an der Kristallisation von Natriumnitrat aus der Schmelze. R. **80**, 363
Titus, A. C., Löslichkeit von Kieselsäure und Silikaten. R. **80**, 369
Trabert, E., s. E. Schloemann
Traxler, R. N., H. E. Schweyer und L. R. Moffatt, Die Viskositäten in Systemen flüssig—fest. R. **81**, 115
Tria, E., s. H. Kraut
Tronstad, L., s. H. Flood
Tschirpig, G., s. R. Heinze
Tucker, R. P., Ölsprühen. Chemische Eigenschaften ungesättigter Petroleumöle, die das Blattwerk schädigen. R. **80**, 113
Turner, W. E. S., s. A. J. Holland
Tyson, J. T., s. St. Fordham
Tzoni, H., Bildung von Kalium-Eugenolat-Kristallen bei Untersuchung von Pflanzenaschen in Nelkenöl. R. **81**, 246

Ubaldini, I., Huminsäuren. O. **81**, 188
Ulmann, M., Lösungszustände hochpolymerer Naturstoffe. R. **80**, 233
Urbach, C., Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. B. **81**, 353

Valette, O., Die hydrotrope Wirkung der Convolvulaceenharze auf das Lezithin. Ihr Hämolysevermögen und das ihrer Hydrolyseprodukte. R. **81**, 248
— S., s. A. Charriou
Verstraete, E. O. K., Die Konstitution der Oberfläche aktiver Kohle. R. **80**, 232
Vlès, F., Das kolloide Wasser. R. **80**, 233
— Messung der Ladung der Kolloide. R. **80**, 234
Vogel, L., s. H. Häusler
Vries, O. de, und C. W. Hetterschij, Beweglichkeit der Phosphorsäure im Boden. R. **80**, 235

Waeser, B., Die neuzeitlichen Verfahren der Gasentschweflung. P. B. **81**, 354
Wagner, H., und G. Fischer, Ölfreie und Wasser-in-Öl-Emulsionen. R. **81**, 124
Wahry, E., Permeabilitätsstudien an Hippuris. R. **80**, 105
Wakkie, J. G., s. H. G. Bungenberg de Jong
Waldenström, J., s. K. O. Pedersen
Walter, H., Bitumen und Zink. R. **80**, 242
Wannow, H. A., Die Anwendungen des Ultraschalls in der Kolloidforschung. S.-R. **81**, 105
— und K. Hoffmann, Bestimmung exakter Koagulationswerte durch Trübungsmessungen: Messungen im Ultraroten mit der Photozelle. O. **80**, 294
Watson, K. M., J. L. Wien und G. B. Murphy, Die Viskosität flüssiger Erdölfraktionen bei hoher Temperatur. R. **80**, 113
Weber, Fr., Die Doppelbrechung der Chloroplasten. R. **80**, 109
— Assimilationsfähigkeit und Doppelbrechung der Chloroplasten. R. **80**, 240
— Ein Modell der Stomata-Bewegung. R. **81**, 247
— K., Desensibilisierung. R. **80**, 373
Weidenhagen, R., s. F. F. Nord
Wels, P., und M. Jokisch, Die Bedeutung der Sulfhydrilgruppe für die biologischen Wirkungen des Lichtes. R. **81**, 122
Wenzel, R. N., Der Widerstand fester Oberflächen gegen die Benetzung mit Wasser. R. **80**, 242
Werzin, W., Das Wachstum pflanzlicher Zellwände. R. **80**, 106
Westerkamp, R. F., s. H. G. Bungenberg de Jong
White, P., Die Theorie der elektroosmotischen Zirkulation in geschlossenen Gefäßen. R. **81**, 242
— s. a. T. B. Lane
Wiebenga, E. H., s. J. H. C. Merckel
Wiehr, H., Kristallisation einfacher Natriumsilikatgläser. R. **80**, 236
Wien, J. L., s. K. M. Watson
Wilhelm, A. F., Die Bedeutung der Lipoide, insbesondere der Phosphatide für die Frostresistenz der Pflanzen. R. **80**, 106
— R. H., s. R. H. Mc Kee
Wilman, H., s. G. D. Finck
Winkel, A., s. D. Beischer
Wladasch, A., Das Verhältnis von Albumin zu Globulin im Blutserum gesunder Haustiere. R. **80**, 368
Wöhlisch, E., und H. G. Clamann, Das elastische Verhalten des ruhenden Herzmuskels. R. **80**, 236
— und W. Diebold, Reaktionskinetik der Thrombinwirkung. R. **80**, 236
— und W. Krapf, Depolimerisations- und Intensitätsänderungen des Tyndall-Lichtes bei der Gerinnung des Fibrinogens. R. **80**, 236
Wohryzek, O., Die aktivierten Entfärbungskohlen. B. **80**, 119
Wolff, K., s. R. Havemann, Chr. Tetsch
Wood, L. A., s. N. Bekkedahl
Woog, P., und N. Yannaquis, Die Ausrichtung der Moleküle des Bienenwachses. Rückwirkungen auf den Aufbau der Waben. R. **80**, 369
Wotton, R. M., und R. L. Zwemer, „Glykogel"-Einbettungsflüssigkeit. R. **80**, 244
Wray, R. I., s. J. D. Edwards
Wright, W. A., s. G. W. Bennett
Wurz, O., Pergamentierbare Sulfitzellstoffe. R. **80**, 112
Wyckoff, R. W. G., Die Isolierung hochmolekularer Eiweißstoffe mit der Ultrazentrifuge. R. **81**, 116
— Verfahren zur Herstellung von Eiweißkörpern durch Ultrazentrifugierung: Die Herstellung von Viruseiweißkörpern. R. **81**, 248

Yajnik, N. A., P. L. Kapur und R. L. Malhotra, Die Adsorption von Niederschlägen: Adsorption an Eisen-, Aluminium- und Chromhydroxydniederschlägen. O. **80**, 152
Yamaquis, N., s. P. Woog
Yoshida, T., s. S. Oguri

Zahn, H., und J. Kramer, Amorphe Metallschichten. R. **80**, 101
Zechmeister, L., und L. v. Cholnoky, Die chromatographische Adsorptionsmethode. B. **80**, 117
Zeiger, K., Äquivalentbilder und Äquivalentwerte des fixierten Präparates. R. **81**, 253
Ziegelmayer, W., und H. Papst, Rohstoff-Fragen der deutschen Volksernährung. B. **81**, 350
Zimmer, F., Kunstharzlacke und Leinölproblem. R. **81**, 253

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 80 und 81 (1937)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, P. B. = Patentbesprechung.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (**80** oder **81**) an, die zweite die Seitenzahl.

Aal, Lokalisation und Natur des in seiner Haut enthaltenen Flavins, Fontaine u.a. R. **81**, 349
Absorption und Exosmose von Elektrolyten durch Speicherorgane, besonders der Kartoffel- und Artischockenknollen, Asprey. R. **80**, 238
— von CO_2 in der Oberflächenschicht durch gerührte Alkalilösungen. Hitchcock. R. **81**, 113
Absorptionsbanden, neuartige, organischer Farbstoffe, hervorgerufen durch Polymerisation und polymere Adsorption, Scheibe u.a. R. **80**, 104
Abwasser, Natur und Menge der darin vorhandenen Kolloide: Elektrodialyse von Abwasser, Murray. R. **80**, 115
Ackererde, ihr Magnesium, Lavollay. B. **81**, 256
Adsorption, innere, von Salzkristallen, Balarew u.a. R. **80**, 235
— metallischer Kationen an Zellulose, quantitative Untersuchung, Gavoret. R. **81**, 242
— potentialbestimmender Ionen, Kellermann und Lange. S.-R. **81**, 88
— von Farbstoffen an Proteine des Fleisches, Schormüller. O. **80**, 155
— von Niederschlägen: Adsorption an Eisen-, Aluminium- und Chromhydroxyd-Niederschlägen, Yajnik, Kapur und Malhotra. O. **80**, 152
Adsorptionsmessung an der Grenzfläche Wasser—Luft mit dem Mikrotomverfahren, Mc Bain u.a. R. **80**, 233
Adsorptionsmethode, chromatographische, Zechmeister u.a. B. **80**, 117
Adsorptionsspektrum flüssigen Wassers zwischen 2,5 μ und 6,5 μ, Ganz. R. **80**, 233
Adsorptionstechnik, ihre Weiterentwicklung im Jahre 1936, Krczil. P. B. **80**, 122
Aerosol, Frequenzabhängigkeit der Schallabsorption, Brandt. O. **81**, 2
Aerosole. Die Brauchbarkeit des Mieeffektes zur Teilchengrößenbestimmung weißer Aerosole, insbesondere grobdisperser weißer Aerosole, Engelhard und Frieß. O. **81**, 129
— (Staub, Rauch, Nebel), neuere Arbeiten 1934 bis 1936, Moll. S.-R. **81**, 225
Agar und Gelatine, dielektrische Messungen bei 261 m, Denekamp und Kruyt. O. **81**, 62
Agrikulturchemie: Boden, Scheffer. B. **80**, 119
Akrylsäurederivate, polymerisierte. Eigenschaften, welche die Lackindustrie interessieren, Klein u.a. R. **80**, 113
Aktivierungsvorgang des Kohlenstoffes, sein Mechanismus, Bhatnagar, Kapur und Luthra. O. **80**, 265
Alexin in Beziehung zum viskösen Serumeiweiß, Dolhadilhe. R. **80**, 237
Alkalihalogenidkristalle, Die Natur ihrer Farbzentren, de Boer. R. **81**, 116
Alkohol und Öle, ihre Mischbarkeit, Taylor u.a. R. **80**, 113
Alphastrahlung, ihre Wirkung auf das Streckungswachstum, Ebster. R. **81**, 118
Altersfrage, ihr gegenwärtiger Stand, Mühlmann. R. **80**, 106
Aluminiumoxyde, ihre Auflösungsgeschwindigkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln, Hüttig und Kürschner. O. **81**, 40
Ammoniak-Oxydation, biologische, durch Nitritbildner, Gopala u.a. R. **81**, 245
Ammonium-Kalzium-Permutite, -Bentonite und -Tone, gemischte, ihre thermische Zersetzung, Bottini. O. **80**, 56
Amöben, Messungen von Potentialdifferenzen, Buchthal. R. **80**, 240
Analyse, biologische und ackerbauliche, Anwendung des 8-Hydroxyquinoleins, Lavollay. B. **81**, 256
— quantitative, Brunck. B. **81**, 350
Anaphylaktische Reaktion in vitro, ihre Kolloidik: Die Veränderung der Hydratation der Teilchen, Lumière u.a. R. **80**, 237
Anaphylaxie und die Absorption ultravioletter Strahlen durch das Serum, Dognon u.a. R. **80**, 238
Anorganisch-chemisches Praktikum, Manchot. B. **81**, 352
Ansteigen von Hydrosolen und Farbstofflösungen in porösen Körpern, sein Mechanismus, Boutaric u.a. R. **80**, 102
Anstriche. Kolloidchemische Erklärung der Naß-in-Naß-Anstriche, Buser. R. **80**, 114
Anstrichfarben, ihr osmotischer Widerstand, Digby u.a. R. **81**, 125
— ihre Haltbarkeit auf Holz, Browne. R. **80**, 113
— -Filme, ihre Durchlässigkeit für Feuchtigkeit, Edwards u.a. R. **80**, 113
— -Systeme, zweischichtige, physikalisch untersucht, Robertson u.a. R. **80**, 113
Anstrichfilme, neue Methoden zu ihrer Prüfung, Rossmann. R. **80**, 232
Anstrichmittel, ihre Entwicklung auf wissenschaftlicher Grundlage in den wichtigsten Industrieländern, Jordan. R. **80**, 373
Anstrichstoffe, Scheiber. R. **81**, 125
Anstrichtechnik. B. **80**, 245
Antigen, Einfluß der Gerinnung auf sein Sensibilisierungsvermögen, Pinoy u.a. R. **81**, 247
Antimontrisulfidsol, sein Aufbau, Pauli, Kölbl und Laub. O. **80**, 175
Aphthenfiebervirus, seine wahrscheinlichen Dimensionen, Krassnoff u.a. R. **80**, 370
Apparate, chemisch-technische, Handbuch, Kieser. B. **80**, 117
Assimilation, ihr Einfluß auf das Wachstum, Cordes u.a. R. **81**, 246
Atmung, intrazelluläre, ihr Mechanismus, Keilin. R. **81**, 245
Azotobakter, die Bedeutung von Spurenelementen bei seiner Deckenbildung und sein Nachweis im Wasser, Baier. R. **81**, 246
Azotobakterwachstum und Stickstoffbindung in Abhängigkeit vom Wetter, Stapp u.a. R. **81**, 246

Bakterien. Die Größe des durch die Kräfte der Osmose und Quellung bestimmten intrazellularen Druckes bei den Bodenbakterien, Mischustin. R. **81**, 245
— Einfluß von Elektrolyten im Nährmedium auf die elektrophoretische Wanderung von Escherichia coli, Pedlow u. a. R. **80**, 366
Bakteriensuspensionen. Nephelometrische Methode zur Bestimmung der Anzahl der Mikrobenleiber mit Hilfe einer Photozelle, Awtonomowa. R. **80**, 363
Baumwollhaar, Struktur der Wachstumsringe in ihrer Sekundarwand, Kerr. R. **80**, 238
Beizen. Eine neue Sparbeiztheorie und eine neue Methode zur Beurteilung von Sparbeizen, Machu. R. **80**, 241
Benetzbarkeit von Naphthalin, beeinflußt von lyophilen Kolloiden, Chatterji. R. **80**, 233
Benetzung fester Oberflächen mit Wasser, Wenzel. R. **80**, 242
Benzin, gekracktes, Bildung von Gummi und dessen Zusammensetzung, Morrell u. a. R. **80**, 113
Benzol, seine katalytische Nitrierung im Dampfzustand, Mc Kee u. a. R. **80**, 116
Benzylzellulose—Benzol—Äthanol, Moll und Fuller. O. **80**, 320
Bergbau, s. Braunkohlenbergbau
Beton. Schutzabdichtung bei Betonbauten, Brodersen. R. **81**, 253
— und Zement, ihre Chemie, Lea u. Desch. B. **80**, 245
Betriebswässer. Verhinderung der Kalkabscheidung, Gilmore. R. **81**, 125
Bienen- und Crotalusgift, ihre Eiweißnatur, Havemann u. a. R. **81**, 120
Bienenwachs, Ausrichtung seiner Moleküle. Rückwirkungen auf den Aufbau der Waben, Woog u. a. R. **80**, 369
Bilirubin in Blut und Galle, untersucht mit Hilfe von Elektrophorese und Ultrazentrifugierung, Pedersen u. a. R. **80**, 370
Biologie. Katalytische Verursachung im biologischen Geschehen, Mittasch. B. **80**, 373
Biologische Arbeitsmethoden, Handbuch, Abderhalden. B. **80**, 116
— Vorgänge, illustriert durch Kolloidmodelle, Bungenberg de Jong. R. **80**, 108
Bitumen. Haftfestigkeit und Gütebestimmung bei Emulsionsbitumen, Kresse. R. **80**, 243
— und Zink, Walter. R. **80**, 242
— Verwendung von Braunkohlen-Spaltbitumen als Straßenbaustoff, Heinze u. a. R. **80**, 114
Bitumenemulsionen, ihre Bedeutung, Stellwaag. R. **80**, 114
Blätter, vergilbende, ihre Protoplasmatik, Reuter. R. **80**, 239
Blauschwarz-Entwicklung von Gelatine-Chlorsilberpapieren, Schwarz. R. **80**, 373
Bleichromat-Kristalle, entstanden in verschiedenen anorganischen und organischen Medien, Matsumoto. R. **81**, 114
Blutbestandteile, ihre Gelierung, Kopaczewski. R. **80**, 238
Bluteiweißkörper, Bedeutung der Bestimmung des Eiweißzuckers für ihre Fraktionierung und Identifizierung, Bierry. R. **80**, 370
— nephelometrisch untersucht: Quantitative Globulin-Schnellbestimmung. — Die Sulfosalizylsäurereaktion als Eiweißbestimmungsmethode? Plötner. R. **80**, 367
Bluteiweißkörper u. Eiweißzucker im normalen und pathologischen Zustand, Bierry. R. **81**, 349
Blutgerinnung, Der Kalziumstoffwechsel in ihrer ersten Phase: Mechanismus der Thrombenbildung, Scheuring. R. **81**, 244
— ihre Beeinflussung durch Metalle, Häusler u. a. R. **80**, 368
— in Beziehung zu Thrombolysin und Thromboligin: Fibrinolyse. Rosenmann. R. **81**, 119
Blutkoagulation, Eagle u. a. R. **81**, 122
— und Zellernährung, Fischer. R. **80**, 372
Blutkörperchen, rote, beschädigte und sensibilisierte, ihre elektrische Impedanz, Curtis. R. **80**, 366
— — Dickenänderungen ihrer Membran, Curtis u. a. R. **80**, 366
— — ihre Struktur: Die Form der Mizellen des Stromaeiweißes, Boehm. R. **81**, 243
Blutplasma und Kammerwasser, Verteilung von Kochsalz und Glukose zwischen ihnen, Derrien u. a. R. **81**, 248
Blutserum, Einfluß des C-Vitamins auf seinen kolloidosmotischen Druck und Eiweißgehalt, Garta. R. **81**, 120
— gesunder Haustiere, Verhältnis von Albumin zu Globulin, Wladasch. R. **80**, 368
— seine Lipoid-Eiweißverbindungen, Delage. R. **80**, 106
Blutserumfraktion, nichtdialysierbare, eine physikalische Eigenschaft eines ihrer Bestandteile, Dolhadilhe. R. **80**, 237
Blutstabilisatoren, Mechanismus ihrer antihämolytischen und gerinnungshemmenden Wirkung, Iljin. R. **81**, 118
Blutstillende Wirkung eines Pektins und des Adrenalons, Derouaux. R. **81**, 247
Blutveränderungen, isoelektrischer Punkt, Alexintiter und Senkungsgeschwindigkeit bei Parasitenträgern, Houot. R. **80**, 370
Boden, Scheffer. B. **80**, 119
Bodenkartierung und Bodenbewegung, Profildiagramme als Eichmaterial, Laatsch. R. **80**, 234
Bodenpflege, landwirtschaftliche, Jacob und Krische. B. **80**, 118
Braunkohlenbergbau, die zu verwendenden Austauschwerkstoffe, Kienast. R. **81**, 350
Braunkohlenbriketts, standfeste, neuere Verfahren zu ihrer Herstellung, Fritzsche. R **81**, 350
Brechungsindex von Tonmineralien unter Einfluß verschiedener Flüssigkeiten, van Baren. R. **80**, 233
Brennstoffe, kolloide, Brownlie. R. **80**, 244
Briketts, s. Braunkohlenbriketts
Bromsilber, seine Korngröße und Lichtempfindlichkeit, Lüppo-Cramer. O. **80**, 215
Burton'sche Regel, ihre Theorie, Ostwald. O. **80**, 304
Butterungsvorgang, seine Oberflächenchemie, Clayton und Morse. O. **80**, 31

Cellophan für die Hochdruck-Ultrafiltration als Mittel zur Enzymreinigung und Teilchengrößenbestimmung, Gorbach u. a. R. **80**, 363
Chalzedon, seine Formdoppelbrechung, Donnay. R. **80**, 235
Chemie, allgemeine, Handbuch, Walden. B. **80**, 374
— anorganische, Grundriß, Remy. B. **81**, 352
— — Handbuch, Abegg u. a. B. **81**, 255
— — Lehrbuch, Holleman. B. **81**, 128

Chemie, Lehrbuch, Hückel. B. **81**, 128
— physikalische, Mc Dougall. B. **80**, 247
— — in elementarer Darstellung, Lehrbuch, Eggert. B. **80**, 375
— und Technik der Gegenwart: Chlorkautschuk und die übrigen Halogenverbindungen des Kautschuks, Nielsen. B. **80**, 245
Chemische Reaktion und Diffusion in festen Stoffen, Jost. B. **81**, 254
Chemisorption von Kohlendioxyd durch reduziertes Eisen, Kawakita. R. **80**, 361
Chemotherapeutisch wirksame Stoffe, ihre kolloidchemischen Eigenschaften und ihre Beziehungen zur Konstitution, Labes u. a. R. **80**, 364
Chlorkautschuk in der Lederzurichtung, Lamb u. a. R. **80**, 242
— und die übrigen Halogenverbindungen des Kautschuks, Nielsen. B. **80**, 245
Chlormagnesium und Chlorkalzium als Staubbekämpfungsmittel, Höfer. R. **81**, 123
Chloroplasten, ihre Assimilationsfähigkeit und Doppelbrechung, Weber. R. **80**, 240
— ihre Doppelbrechung, Weber. R. **80**, 109
Chloroplastingeflecht und die Chlorophyllbildung, Beck. R. **80**, 240
Cholesterin, Cholesterinester und Lezithin, ihr kolloider Zustand: die Reduktions-Oxydationseigenschaften des Cholesterins und seiner Derivate in kolloidem Zustande. — Das Quasi-Redoxpotential der Cholesterinsole, Remesow u. a. R. **81**, 114
— in Wasser suspendiert, Punkt seiner Umladung durch $CaCl_2$, Bungenberg de Jong u. a. R. **80**, 107
— kataphoretische Untersuchungen über seine Bindungsverhältnisse im Blutserum, Mellander. R. **81**, 244
Cholesterinlösungen, kolloide, Erzeugung von Ballungsbildern in ihnen und in cholesterinierten Lipoidgemischen durch Salz- und Säurewirkung, Model. R. **81**, 117
Chromosomen und Kernspindel, ihre Doppelbrechung und deren Bedeutung für das kausale Verständnis der Mitose, Schmidt. R. **81**, 121
Cilien, ihre Doppelbrechung, Schmidt. R. **81**, 246

Dampf, übersättigter, von D_2O, Tröpfchenbildung, Flood u. a. R. **80**, 103
Dämpfe, übersättigte, Keimbildung an Ionen, Glosios. O. **80**, 269
Desensibilisierung, Weber. R. **80**, 373
— durch Druck, Lüppo-Cramer. O. **81**, 222
Destillation und Nebelbildung, Balarew u. a. R. **80**, 233
Deuteriumoxyd, Tröpfchenbildung in seinem übersättigten Dampf, Flood u. a. R. **80**, 103
Dialysator mit konstantem Volumen, Kremer. R. **80**, 104
Dielektrische Messungen an hydrophilen Kolloiden: Messungen an Agar und Gelatine bei 261 m. — Brückenmethode zum Messen der dielektrischen Konstante leitender Flüssigkeiten, Denekamp und Kruyt. O. **81**, 62, 151. — Messungen bei 0,857 m Wellenlänge, Kruyt und Overbeek. O. **81**, 257
Diffusion der Elektrolyte, Hermans. B. **81**, 351
— in zeolithischen Festkörpern, Hey. R. **81**, 117
— und chemische Reaktion in festen Stoffen, Jost. B. **81**, 254
Diffusion von C, Si und Mn in festem und flüssigem Eisen, Paschke u. a. R. **80**, 241
Diffusionspotentiale, Hermans. R. **81**, 115
Doppelbrechung der Cilien, Schmidt. R. **81**, 246
— der Filopodien bei Miliola, Schmidt. R. **80**, 241
— Der spannungsoptische Koeffizient als Materialkonstante, Blom. O. **80**, 112
— von Karyoplasma, Zytoplasma und Metaplasma, Schmidt. B. **81**, 256
Druck als Desensibilisator, Lüppo-Cramer. O. **81**, 222

Einbettungsflüssigkeit „Glykogel", Wotton u. a. R. **80**, 244
Eisen, sein periodisches Inlösunggehen in Salpetersäure, Karschulin. R. **81**, 113
— seine periodischen Potentialschwingungen in Chromschwefelsäurelösungen, Karschulin. R. **80**, 101
Eisenhydroxyd, seine Fällung, besonders bei Temperaturen über 100°, Katsurai. O. **80**, 291
Eisen(III)hydroxyd, röntgenographisch amorphes, die hypotonische Außenlösung als Ursache seiner Alterung, Krause und Dobrzyńska. O. **81**, 45
Eisen(III)hydroxyde, amorphe, ihre katalytische H_2O_2-Zersetzung und ihre „aktiven Stellen", Krause. R. **80**, 101
— natürliche und künstliche, katalytische H_2O_2-Zersetzung und die „aktiven Stellen" der Zersetzungszustände, die bei ihrer Entwässerung auftreten, Krause. R. **80**, 101
Eisenoxydsole, ihre Konstitution, Heller u. a. R. **80**, 102
Eisenoxydhydrosole, Potential- und Überführungsmessungen, Lottermoser und Fritzsche. O. **80**, 44, 166, 380
Eiweiß, seine Bestimmung mit der Sulfosalizylsäurereaktion? Plötner. R. **80**, 367
— -Alkohol-Gemische, physikalisch-chemisch untersucht: Einfluß des Äthylalkohols auf die Hitzegerinnung der Serumeiweißkörper, v. Klobusitzky. R. **80**, 361
Eiweißkomponente, freie, des gelben Ferments und ihre Kupplung mit Lactoflavinphosphorsäure, Theorell. R. **81**, 119
Eiweißkörper der Transsudate (Aszitesflüssigkeiten) und die Serumeiweißkörper, Roche u. a. R. **81**, 248
— qualitative Änderungen ihrer physikochemischen Eigenschaften bei Krankheitszuständen, Glaß. R. **80**, 369
— Verfahren zu ihrer Herstellung durch Ultrazentrifugierung, Wyckoff. R. **81**, 248
Eiweißmoleküle, ihr Aufbau, Halle. S.-R. **81**, 334
Eiweißstoffe, hochmolekulare, ihre Isolierung mit der Ultrazentrifuge, Wyckoff. R. **81**, 116
Eiweißverdauungsprodukte, Art ihrer Bindung beim Übertritt ins Blut, Lustig. R. **80**, 365
Eiweißzucker, Bedeutung seiner Bestimmung für die Fraktionierung und Identifizierung der Bluteiweißkörper, Bierry. R. **80**, 370
— und Bluteiweißkörper im normalen und pathologischen Zustand, Bierry. R. **81**, 349
Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie, Houwink. B. **80**, 374
Elektrische Umladung der dispersen Phase organischer Dispersoide durch Radiumemanation, Epstein. O. **81**, 80

Elektrische Wellen, ihre Emission durch lebende Protoplasten, Pfeiffer. R. **81**, 247
Elektrodialyse als Mittel zur Reinigung von Kolloiden, Kratz. O. **80**, 33
Elektrochemie, allgemeine und technische, nichtmetallischer Stoffe, Müller. B. **81**, 351
Elektroinjektion als Methode der Pflanzenphysiologie, Prát u. a. R. **80**, 108
Elektrolyte, ihre Diffusion, Hermans. B. **81**, 353
Elektrolytgehalt, ganzer, von Tieren und seine vermutliche Beziehung zur Verteilung des Körperwassers, Harrison u. a. R. **80**, 107
Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität: Der Ionenantagonismus bei der Flockung, Ostwald und Hoffmann. O. **80**, 186. — Theorie der Burton'schen Regel, Ostwald. O. **80**, 304. — Der Einfluß von Nichtelektrolyten, Ostwald, Kokkoros und Hoffmann. O. **81**, 48
Elektromotorische Kraft der bewegten Metalle an Wasser und ihr elektrokinetisches Potential, Procopiu. R. **80**, 103
Elektroneninterferenzen zu Strukturuntersuchungen über Rauhigkeit und Korngröße, Papsdorf. R. **80**, 232
Elektroosmotische Zirkulation in geschlossenen Gefäßen, ihre Theorie, White. R. **81**, 242
Elektrophorese, eine verbesserte Methode zu ihrer ultramikroskopischen Messung, Lane u. a. R. **81**, 243
— von Escherichia coli unter Einfluß von Elektrolyten im Nährmedium, Pedlow u. a. R. **80**, 366
Elektrophoresegeschwindigkeit und elektrische Leitfähigkeit bei hydrophoben Kolloiden, Rutgers u. a. R. **81**, 115
Embryonalentwicklung von Aplysia limacina L. Zeitdifferenzierung und Zeitspezialisierung, Ries u. a. R. **81**, 125
Emulsionen, Bestimmung ihrer Stabilität durch die Größenverteilung, Berkman. R. **80**, 232
— ölfreie und Wasser-in-Öl, Wagner u. a. R. **81**, 124
Entfärbungskohlen, aktivierte, Wohryzek. B. **80**, 119
Entfärbungsversuche mit aktivierter Knochenkohle, Hinze. R. **81**, 125
Entwickler, anorganische, ihre Chemie, Ammann-Braß. R. **81**, 123
Entwicklungsschleier, verursacht durch Spuren von Kupfersalzen, Seyewetz. R. **81**, 123
Enzymaktivität, ihre konduktometrische Bestimmung, Sastri u. a. R. **80**, 104
Enzymforschung, Ergebnisse, Nord und Weidenhagen. B. **81**, 126
Enzymreinigung und Teilchengrößenbestimmung durch Hochdruck-Ultrafiltration mit Cellophan, Gorbach u. a. R. **80**, 363
Enzymverteilung im Protoplasma, Holter. R. **80**, 372
Erdöl, kalifornisches, als Lackverdünnungsmittel, Lazar. R. **80**, 114
Erdölfraktionen, flüssige, ihre Viskosität bei hoher Temperatur, Watson u. a. R. **80**, 113
Ernährung, Rohstoff-Fragen der deutschen Volksernährung, Ziegelmayer und Pabst. B. **81**, 350
Exosmose und Absorption von Elektrolyten durch die Speicherorgane, besonders der Kartoffel- und Artischockenknollen, Asprey. R. **80**, 238
— von Elektrolyten aus Stengelzellen unter Einfluß künstlicher Belichtung, Kaho. R. **80**, 240
Exosmose von Elektrolyten aus Stengelzellen unter Einfluß von Kohlensäure, Kaho. R. **80**, 240

Farbe. Bewertung der Probeplattentests an Außen-Hausanstrich-Farben, Ashman. R. **80**, 242
Farben, angeriebene, Verbindung von Bindemitteln und Farbkörpern, Droste. R. **80**, 242
— für Offsetdruck, Gründer. R. **80**, 114
Färben im Zusammenhang mit der Mizellarstruktur der Kunstseide, Moscher. R. **81**, 349
Farbharze, sowie Klebstoffe und Textilfarbstoffe aus Harnstoff, Steigmann. O. **81**, 330
Farbstoffe, ihre Diffusibilität, Fautrez u. a. R. **80**, 238
— organische, Polymerisation und polymere Adsorption als Ursache neuartiger Absorptionsbanden, Scheibe u. a. R. **80**, 104
Färbung pflanzlicher Zellmembranen mit Thioninfarbstoffen unter Einwirkung von Elektrolyten, Borriss. R. **81**, 246
— vitale. Die Zeitdifferenzierung und Zeitspezialisierung während der Embryonalentwicklung von Aplysia limacina L., Ries u. a. R. **81**, 125
Fasern, elastische und kollagene, ihre elastischen Eigenschaften und deren Deutung, Meyer u. a. R. **80**, 102
— pflanzliche, ihr Wachstum und ihr Aufbau, Heß. R. **80**, 105
Faserstoffe, mizellarer Aufbau und Deformationsvorgänge, Breuer, Kratky und Saito. O. **80**, 139
Faserstruktur von Stroh, Alfa, Leinen und Baumwolle, Michel-Jaffard. R. **80**, 112
Ferment, gelbes, seine freie Eiweißkomponente und deren Kupplung mit Lactoflavinphosphorsäure, Theorell. R. **81**, 119
Fermentreaktionen an der Zelle und in Lösungen, ihre Beeinflussung, Fleischmann u. a. R. **80**, 240
Fettforschung, deutsche, ihre Aufgaben, Kaufmann. R. **80**, 114
Fettresorption im normalen Darm und bei ihrer Hemmung durch Monojodessigsäure und Phlorrhizin, mikroskopisch untersucht, Jeker. R. **80**, 366
Fibrinogen, Depolarisations- und Intensitätsänderungen des Tyndall-Lichtes bei seiner Gerinnung, Wöhlisch u. a. R. **80**, 236
Fibrinolyse, Rosenmann. R. **81**, 119
Filmbildung im Gemisch zweier hydrophiler Sole: Phosphatid und Natriumnukleinat, Bungenberg de Jong u. a. R. **80**, 107
Filme von Aluminium, Chrom und Kupfer, auf Glas aufgedampft, ihre Struktur, Beeching. R. **80**, 102
Filopodien, ihr Feinbau, insbesondere ihre Doppelbrechung bei Miliola, Schmidt. R. **80**, 241
Filtration, ihre physikalischen Grundlagen, Probleme und ihr derzeitiger Stand, Prockat. R. **80**, 244
Filtereffekt, Gasausscheidung als seine Ursache, Mehner. R. **80**, 116
Firnis. Wesen, Zweck und Eigenschaften des Einheits-Lack-Firnis (EL.-Firnis), Roßmann. R. **81**, 124
Flavin, enthalten in der Haut des Aales, seine Lokalisation und Natur, Fontaine u. a. R. **81**, 349.
Fleisch, kolloidchemische Studien über seine Proteine, Beck und Schormüller. O. **80**, 333
Fließkohle, ihre Herstellung aus Braunkohlenstaub u. Braunkohlenteeröl, Buchholz. R. **80**, 244

Flockung in den Gemischen filtrierter Tetanusbouillon und antitetanischem Serum, Ramon. R. **80**, 369
— und Ionenantagonismus, Ostwald und Hoffmann. O. **80**, 186
Flotation als Mittel zur Trennung von Stoffen, van Iterson. R. **80**, 234
Flotationsapparate und die Verwendung von Filtersteinen, Gerth u. a. R. **81**, 253
Fluoreszein, seine Wanderung in den Haaren von Curcurbita Pepo, Schumacher. R. **80**, 105; **81**, 246
Fluroeszenz japanischer Hyalite in ultraviolettem Licht, Iwase. R. **80**, 235
Fluoreszenzlicht-Mikroskopie, Frosch u. a. R. **80**, 104
Flüssigkeiten, ihre Spinnbarkeit: Die verflüssigende Wirkung von Kalziumsalzen auf Gelatine, Erbring. O. **80**, 20.
Formkatalysator, Liesegang. O. **81**, 1
Formsand unter Einfluß der chemischen Zusammensetzung von Kolloiden, Glazunov. R. **80**, 110
Froscheier, Isolierung von Kernen und nichtmitotischen Chromosomen-Paaren, Duryee. R. **80**, 371
Froschhaut, ihr Potential und ihre Respiration, Ponder u. a. R. **80**, 109
Frostresistenz der Pflanzen. Bedeutung der Lipoide, besonders der Phosphatide, dafür, Wilhelm. R. **80**, 106

Gallensteine, menschliche, mikrochemisch untersucht, Ray. R. **80**, 365
Galvanische Durchströmung, ihr Einfluß auf den „sekundären Widerstand" von Froschmuskel und Modellkörpern aus koaguliertem Hühnereiweiß, Albrecht u. a. R. **80**, 241
Galvanismus, 150 Jahre, Bethe. R. **80**, 109
Gas—Flüssigkeit, Mechanismus dieser Reaktion. Absorption von CO_2 in der Oberflächenschicht durch gerührte Alkalilösungen, Hitchcock. R. **81**, 113
— von der Glaswand adsorbiert, sein Einfluß auf die Kettenreaktion von Wasserstoff und Sauerstoff, Pettre. R. **80**, 232
Gasblasen in Flüssigkeiten, ihre Größe, Schnurmann. O. **80**, 148
Gase, disperse: Blasengröße und Aufstiegzeit, Luchsinger. O. **81**, 180
— — Auerbach. O. **80**, 27
— kolloide, ihre Herstellung und Eigenschaften sowie ihre Bedeutung in Natur und Technik, Krause und Kapitańczyk. O. **80**, 273
— s. a. Kampfgase
Gasentschweflung, neuzeitliche Verfahren, Waeser. P. L. **81**, 354
Gasphase, Kinetik der chemischen Reaktionen, Lalande. B. **81**, 256
Gasschutzmasken, Prüfung ihrer Filter, Faber. R. **80**, 115
Gelatine, die unter Spannung gesetzt ist, Beobachtung des Potentialabfalles, Veil. R. **81**, 242
— ihre Dehnung unter Einfluß von Salzen, Merckel und Wiebenga. O. **80**, 315
— ihre Verflüssigung durch Kalziumsalze, Erbring. O. **80**, 20
Gelatine, Oxydoreduktionsbedingungen, unter denen die Produkte ihrer Papainverdauung in Gegenwart von Papain eine Kondensation erfahren, Reiß. R. **80**, 237
Gele, elektrodialysierte, von Kieselsäure, Aluminiumoxyd, Ferrihydroxyd und ihren Mischungen, ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften, Bhattacharyya u. a. R. **81**, 114
Gerbprozeß, seine Theorie, Jordan-Lloyd. R. **81**, 250
Gerbstoff in der Pflanzenzelle, seine Physiologie, Hauser. R. **80**, 108
Gerbung, neuere Theorien über ihre Chemie, Jordan-Lloyd. R. **81**, 251
Gerüche in Wasser, ein Apparat zu ihrer Bestimmung, Hart. R. **81**, 125
Gerüstsubstanzen, röntgenometrische Vermessung ihrer submikroskopischen Räume, Frey-Wyssling. R. **80**, 239
— ultramikroskopische Untersuchung der submikroskopischen Räume, Frey-Wyssling. R. **80**, 241
Gewebe, analytisch untersucht durch Vitalfärbung, Strugger. R. **80**, 372
— normale, und maligne Tumoren in Mäusen unter Einwirkung hochfrequenter Ströme, Okkels u. a. R. **81**, 122
Gewebskulturen, ihre Bedeutung für die theoretische Biologie, Mayer. R. **80**, 110
— radiobiologisch untersucht, Halberstaedter. R. **81**, 122
Gift. Die Eiweißnatur des Bienen- und Crotalusgiftes, Havemann. R. **81**, 120
— des Skorpions, Tetsch u. a. R. **81**, 121
Gipskristall, Verteilung des Lumineszenzträgers, Iwase. R. **80**, 235
Glänzende elektrolytische Niederschläge, ihre Erzeugung in Gegenwart von Kolloiden, Ballay. R. **80**, 373
Glanzvernickelung, Springer. R. **81**, 123
Glas, der Zeitfaktor bei seiner Prüfung, Preston. R. **81**, 250
— Einfluß der Ritzbreite auf die Bruchfestigkeit von Fensterglas, Smekal. R. **81**, 250
— Kristallisation einfacher Natriumsilikatgläser, Wiehr. R. **80**, 236
— seine Bruchfestigkeit, Holland u. a. R. **80**, 241
— seine Bruchfestigkeit. Die Wirkung von Sprüngen und Rissen, Holland u. a. R. **81**, 250
— s. a. Silikatgläser
Gläser, ihre Umwandlungspunkte, Bary u. a. R. **81**, 250
— phosphoreszierende, Curie. R. **80**, 373
Globigerinenschlamm, Roter Ton und Blauschlick, Correns. R. **80**, 104
Globin, sein physikalischer Zustand und das Molekulargewicht des durch Vereinigung von Protohämatin und Globin erhaltenen Methämoglobins, Roche u. a. R. **80**, 237
Globulin, seine Aufspaltung in zwei Bestandteile: visköses Eiweiß und Homoglobulin, Doladilhe. R. **81**, 249
— seine quantitative Schnellbestimmung, Plötner. R. **80**, 367
— und Albumin, ihr Tyrosin- und Tryptophangehalt beim neugeborenen Kalbe und dem Muttertier, v. Deseö u. a. R. **80**, 364
Glykogel-Einbettungsflüssigkeit, Wotton u. a. R. **80**, 244

Gold, kolloides, seine Herstellung nach dem Verfahren von Borowskaya. Ergebnisse bei Neurosyphilis, Prunell. R. **81**, 247
Gonokokken, Lentz u. a. R. **80**, 107
Graphit, kolloider, eine Einwirkung von Röntgenstrahlen auf sein ζ-Potential, Crowther u. a. R. **81**, 243
Graphitsäure, ihre Salzbildung und ihr Basenaustausch, Thiele. O. **80**, 1
Gummi in gekracktem Benzin. Seine Bildung und Zusammensetzung, Morrell u. a. R. **80**, 113
Gummiarabikum, Einfluß dreiwertiger Metallsalze auf seine Lösungen, Haller und Frankfurt. O. **80**, 68
Gummiarten, erzeugt von Pilzen. Ihre technische Bedeutung, Sanborn. R. **81**, 350
Guttapercha. Einfluß der Vulkanisation auf das Röntgendiagramm, Fuller. R. **81**, 123

Hackmanit von Barcroft, seine reversible Lichtempfindlichkeit, Lee. R. **80**, 104
Hämatitpulver, Änderung der magnetischen Suszeptibilität als Funktion der Korngröße, Chevalier u. a. R. **81**, 115
Hämoglobin und leicht abspaltbares Eisen bei der Adsorption und der Kataphorese, Barkan u. a. R. **80**, 236
Hämolysine, einfache, ihre Wirkung in hypotonischen Systemen, Ponder. R. **80**, 240
Harnstoff als Grundlage für Klebstoffe und Textilfarbstoffe, Steigmann. O. **81**, 330
— -Eiweißlösungen, wässerige, emulsionstechnische Erfahrungen, Steigmann. O. **80**, 217
Harz, Prüm'sches, ein Farbharz, Steigmann. O. **81**, 330
— seine vereinfachte Bestimmung in Papieren und Zellstoff, Launer. R. **81**, 124
— s. a. Kunstharz
Harze der Convolvulaceen, ihre hydrotrope Wirkung auf das Lezithin, ihr Hämolysevermögen und das ihrer Hydrolyseprodukte, Valette. R. **81**, 248
— ihr Verhalten in Nitrozelluloselacken, Kraus. R. **80**, 114
Harzleimung, ihr mikroskopischer Mechanismus, Lee. R. **81**, 124
Haustiere, gesunde, das Verhältnis von Albumin zu Globulin in ihrem Blutserum, Wladasch. R. **80**, 368
Haut bei der Einwirkung organischer Flüssigkeiten, Oettel. R. **80**, 105
— ihr retikulares Gewebe, Kaye. R. **80**, 366
Hefe, die bei ihrem Tod auftretenden Zellveränderungen, Luyet. R. **81**, 349
— ihre Generationsdauer in Abhängigkeit von Strahlenwirkungen, Teindl-Czech. R. **80**, 372
Hefegärung, alkoholische, ihre kinetische Theorie, Medwedew. R. **80**, 238
Hektographenmassen, Gerben ihres Leims mit Formaldehyd, Nielsen. R. **80**, 104
Herzmuskel, ruhender, sein elastisches Verhalten, Wöhlisch u. a. R. **80**, 236
Histochemische Untersuchungen über die Salzsäuresekretion des Magens, Lison. R. **81**, 125
Histologie. Äquivalentbilder und Äquivalentwerte in der Elektrohistologie des fixierten Präparates, Zeiger. R. **81**, 253
Hochpolymere, ihr Molekulargewicht und ihre Viskosität, Dobry. O. **81**, 190
Hochpolymere Naturstoffe, ihre Lösungszustände, Ulmann. R. **80**, 233
Hohlraumsysteme, ihre Systematik, Manegold. O. **80**, 253
Hohlraumvolumen, seine rechnerische und experimentelle Bestimmung in kompakter bzw. kohärenter Materie, Manegold. O. **81**, 19
— effektives, in verzweigten Kanalsystemen, Manegold und Solf. O. **81**, 36
Holz, behandeltes, Kreosotverteilung, Buckman. R. **80**, 112
— seine Vorbehandlung mit heißen verdünnten Säuren. Der Einfluß auf den Ligninwert, Cohen u. a. R. **81**, 124
Hühnerembryo, Orte besonderer Vitalfärbbarkeit und deren Bedeutung für die Formbildung, Stockenberg. R. **80**, 373
Huminsäuren, Stadnikoff. O. **80**, 60
— Ubaldini. O. **81**, 188
Humoralmedizin, neue, ihre Grundlagen und ihre Praxis, Lumière. B. **80**, 118
Humuskolloide, physikochemische Untersuchungen, Boutaric u. a. R. **80**, 103
Hyalite, japanische, ihre Fluoreszenz in ultraviolettem Lichte, Iwase. R. **80**, 235
Hydratzellulose, ihr Deformationsmechanismus und ihre Feinstruktur: Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Deformationsmechanismus bei Hydratzellulosegelen, Hermans. O. **81**, 143. — Deformationsmechanismus, Quellungsanisotropie und mechanische Eigenschaften stark gequollener Hydratzellulosegele, Hermans und Leeuw. O. **81**, 300
Hydratzellulose, ihre Umwandlung in native Zellulose, Meyer u. a. R. **81**, 350
Hydrogele: Das System Manganoxyd—Wasser, Simon. R. **80**, 235
Hydroxyde und Oxydhydrate, Fricke und Hüttig. B. **80**, 374

Insektizide, staubförmige, ihre Teilchengröße. Ein neuer Sedimentationsapparat nach dem Prinzip des Differentialmanometers, Goodhue u. a. R. **80**, 243
Interferenzerscheinung, neue, beim Durchgang schneller Elektronen durch Kristalle, Kirchner u. a. R. **80**, 232
Interkinesekern in der Zwiebelschalenepidermis von Allium Cepa, seine Struktur, Cohen. R. **80**,240
Invertebraten, physikalischer Einfluß des Mediums auf ihr in vitro kultiviertes Gewebe, Pfeiffer. R. **80**, 371
Ionen, potentialbestimmende, ihre Adsorption, Kellermann und Lange. S.-R. **81**, 88
Ionenantagonismus bei der Flockung, Ostwald und Hoffmann. O. **80**, 186
Isoagglutinine, ihre Verteilung in durch Elektrophorese fraktioniertem Blutserum, Grönwall. R. **81**, 244
Isopren, einige seiner physikalischen Eigenschaften, Bekkedahl u. a. R. **80**, 373

Jod und Jodide, ihre Kristallisation in Gelen, Miller. O. **80**, 327
Jodsilber, Synäresis-Erscheinungen, Lüppo-Cramer. O. **80**, 72

Kakteenblüten, ihr Seidenglanz, Mathä. R. **81**, 246
Kalb, neugeborenes, und Muttertier, Tyrosin- und Tryptophangehalt ihres Globulins und Albumins, v. Deseö u. a. R. **80**, 364
Kalium, seine Bedeutung für die Wurzelentwicklung der Pflanzen, Rohde. R. **80**, 237
Kalziumstoffwechsel in der ersten Phase der Blutgerinnung: Mechanismus der Thrombenbildung, Scheuring. R. **81**, 244
Kampfgase, zwei blasenbildende, und ihre Hydrolyseprodukte, ihr Einfluß auf die Grenzflächenspannung zwischen Lipoiden und physiologischer Kochsalzlösung, Kling u. a. R. **80**, 103
Kapillarsysteme: Systematik der Hohlraumsysteme, Manegold. O. **80**, 253. — Die rechnerische und experimentelle Bestimmung des Hohlraumvolumens in kompakter bzw. kohärenter Materie, Manegold. O. **81**, 19. — Das effektive Hohlraumvolumen in verzweigten Kapillarsystemen, Manegold und Solf. O. **81**, 36. — Die Durchlässigkeit kanal-, gerüst- und netzartiger Kapillarsysteme für Flüssigkeiten und Gase (Theoretischer Teil), Manegold. O. **81**, 164. — Die Durchlässigkeit kanal-, gerüst- und netzartiger Kapillarsysteme für Gase (Experimenteller Teil), Manegold. O. **81**, 269
Karotinoide, Photosynthese und Quantentheorie, Montfort. R. **80**, 105
Kartoffel, Aufklärung des Mechanismus der „Kupferprobe" zur Feststellung ihres Abbaus, Bechhold u. a. R. **81**, 245
— ihre Biologie: Die Kolloidstruktur der Kartoffelknolle, Bechhold u. a. R. **81**, 245
— und Artischockenknollen, Absorption und Exosmose von Elektrolyten durch ihre Speicherorgane, Asprey. R. **80**, 238
Karyoplasma, Zytoplasma und Metaplasma, ihre Doppelbrechung, Schmidt. B. **81**, 256
Katadyn-Verfahren zur sterilen Kultur höherer Pflanzen, Gerretsen. R. **80**, 236
Katalase-Hämatin, einige seiner Eigenschaften, Keilin u. a. R. **81**, 245
Katalysator: Formkatalysator, Liesegang. O. **81**, 1
Katalysatoren. Verhalten von Vanadiumkatalysatoren und ihre Vergiftung in der Schwefelsäurefabrikation, Olsen u. a. R. **80**, 113
Katalyse der MnO_4'-Reduktion als homogene Reaktionen mit wellenförmigem Geschwindigkeitsverlauf, Riesenfeld u. a. R. **80**, 101
Katalytische H_2O_2-Zersetzung und die „aktiven Stellen" der amorphen Eisen(III)hydroxyde und ihrer Zersetzungsprodukte, Krause. R. **80**, 101
— Verursachung im biologischen Geschehen, Mittasch. B. **80**, 373
— Wirkung von Kolloiden, ihre thermische Analyse, Suito. R. **80**, 361
Kathepsin, seine Bestimmung mit Hämoglobin und seine teilweise Reinigung, Anson. R. **80**, 372
Kautschuk in Lösung, seine Eigenschaften, Meyer u. a. R. **80**, 111
— künstlicher, Lamel. R. **81**, 252
— sein Joule-Effekt, Tanaka u. a. R. **81**, 114
— seine bakterielle Zersetzung in Hevea-Latex, Spence u. a. R. **81**, 123
— seine Volumänderung beim Strecken. Wirkungen von Zeit, Verlängerungsgrad und Temperatur, Holt u. a. R. **80**, 111
Kautschuk, seine Volumänderung bei Dehnung, Holt u. a. R. **81**, 350
— synthetischer, ökonomische Gesichtspunkte, Bridgwater. R. **80**, 111
— und Zement, Garner. R. **80**, 111
— Voruntersuchung über die Nachwirkung oder das Fließen von Kautschuk unter dauernder Belastung, Braun. R. **81**, 123
— vulkanisierter, Alterungsschutzmittel, Campbell. R. **80**, 112
Kautschukmischungen, versetzt mit Leim, Faidutti. R. **80**, 111
Keimbildung an Ionen in übersättigten Dämpfen, Glosios. O. **80**, 269
Keime. Einfluß der Strahlung auf Licht- und Dunkelkeimer, Meischke. R. **81**, 246
Keramik, Quellungsmessung als Betriebskontrolle gegen Haarrisse, Möhl. R. **80**, 110
Kesselspeisewasser und Kesselwasser, Rolle der kolloiden organischen Stoffe, Splittgerber. P. B. **80**, 120
Kettenreaktionen, Prettre. B. **81**, 256
Kieselsäure, Aluminiumoxyd, Ferrihydroxyd und ihre Mischungen, physikalisch-chemische Eigenschaften ihrer elektrodialysierten Gele, Bhattacharyya u. a. R. **81**, 114
— und Silikate, ihre Löslichkeit, Titus. R. **80**, 370
Kieselsäuregele, Hurd. R. **80**, 233
Klebstoff, Papier und Pappe, ihre Einflüsse beim Bekleben, Hoyer. R. **80**, 112
Klebstoffe und Textilfarbstoffe aus Harnstoff, Steigmann. O. **81**, 330
Kleister, Einfluß der Kationen der Stärke auf einige seiner Eigenschaften, Dedek u. a. R. **81**, 252
Koagulation des Myosins im Muskel, Mirsky. R. **80**, 109
— im Myosin durch Entwässerung, Mirsky. R. **80**, 109
Koagulationswerte, exakte, ihre Bestimmung durch Trübungsmessungen: Messungen im Ultraroten mit der Photozelle, Wannow und Hoffmann. O. **80**, 294
Koazervation, Bungenberg de Jong. S.-R. **80**, 221, 350
Kohle, aktive, Konstitution ihrer Oberfläche, Verstraete. R. **80**, 232
— bituminöse, beeinflußt durch wassergelöste Alkalien, Kasehagen. R. **81**, 250
— Entfärbungsversuche mit aktivierter Knochenkohle, Hinze. R. **81**, 125
— ihre Peptisation in Äthyläther, Sata. O. **81**, 182
— unter dem Einfluß von Lösungsmitteln, Asbury. R. **80**, 116
Kohlen, aktivierte, als Entfärbungsmittel, Wohryzek. B. **80**, 119
— ihre Plastizität, Brewer u. a. R. **80**, 104
Kohlendioxyd, seine Absorption in der Oberflächenschicht durch gerührte Alkalilösungen, Hitchcock. R. **81**, 113
— seine Chemisorption durch reduziertes Eisen, Kawakita. R. **80**, 361
Kohlenstoff, fixer, Kennzeichnung des Begriffes, Dolch u. a. R. **81**, 125
— Mechanismus seines Aktivierungsvorganges, Bhatnagar, Kapur und Luthra. O. **80**, 265

Kollagen, Einfluß des Retikulargewebes auf seine Quellung in Wasser und Salzsäure, Jordan-Lloyd u. a. R. **81**, 251
Kolloidchemisches Praktikum, Sauer. B. **80**, 245
Kolloide, hydratisierbare, ihre kolloidchemischen und waschtechnischen Eigenschaften im Vergleich mit der Seife: Das Waschvermögen der Kolloidlösungen, ihre Oberflächenaktivität, Lindner. R. **80**, 114
Kolloidmodelle zur Illustration biologischer Vorgänge, Bungenberg de Jong u. a. R. **80**, 108
Korngröße und Rauhigkeit, Untersuchung ihrer Struktur mittels Elektroneninterferenzen, Papsdorf. R. **80**, 232
Korrosion, seine Bekämpfung durch Maßnahmen beim korrodierenden Mittel, Rabald. R. **81**, 122
Krebsdiagnostik, Mendeléeff. R. **80**, 106
Krebskranke, Veränderungen ihres Serumeiweißes, Bierich u. a. R. **81**, 118
Kreosot, seine Verteilung im behandelten Holz, Buckman. R. **80**, 112
Kristalle. Diffusion und Reaktion von Wasserstoff in KBr-Kristallen, Hilsch. R. **80**, 235
— Elektrische Beobachtungen bei der optischen Bildung und Rückbildung von Farbzentren in KBr- und KCl-Kristallen, Glaser. R. **80**, 235
— ihr Wachstum und ihre Auflösung unter örtlicher Beanspruchung, Russell. R. **80**, 234
— ihre Plastizität, Bürgers. B. **80**, 374
— Innere Adsorption von Salzkristallen, Balarew u. a. R. **80**, 235
— photochemische Vorgänge in ihnen in ihrer Bedeutung für die Photographie, Pohl. R. **81**, 349
— Photoleitfähigkeit in ihnen, Hughes. R. **81**, 117
Kristallflächen, Zusammenhang zwischen ihrem Feinbau und der Struktur der auf ihnen entstehenden Reaktionsschichten, Thiessen u. a. R. **80**, 361
Kristallisation einfacher Natriumsilikatgläser, Wiehr. R. **80**, 236
— von Jod und Jodiden in Gelen, Miller. O. **80**, 327
Kristallwachstum aus der Dampfphase, Ehlers. R. **80**, 364
— reales, im Zusammenhang mit Gitterbaufehlern, untersucht an der Kristallisation von Natriumnitrat aus der Schmelze, Tiemeyer. R. **80**, 363
Kunstharzlacke und Leinölproblem, Zimmer. R. **81**, 253
Kunstharz-Preßmassen, Schlämmverfahren bei seiner Aufbereitung, Bandenburger. R. **81**, 253
Kunstseide, ihre Mizellarstruktur in Beziehung auf das Färben, Moscher. R. **81**, 349
Kunstseiden- und Zellwolle-Taschenbuch. B. **81**, 255
Kunstseidenindustrie, ökonomische und technische Gesichtspunkte, Benger. R. **80**, 112
Kunststoffe, Entwicklung, Umfang, Bedeutung und Chemie, Kränzlein. R. **80**, 373
— neue, Möglichkeiten ihrer Anwendung, Nowak u. a. R. **80**, 243
Kupfererze, oxydische, Fettsäure und Seifen bei ihrer Schwimmaufbereitung, Rey. R. **80**, 110

Labungsvorgang in seinen vier Phasen und seine Abhängigkeit von äußeren Faktoren, Neudert. R. **81**, 253
Lackindustrie, ihr Interesse an Akrylsäurederivaten, Klein u. a. R. **80**, 113
Lacklösungsmittelgemische, ihr Verhalten beim Verdampfen, Bennett u. a. R. **80**, 115
Lackverdünnungsmittel aus kalifornischem Erdöl, Lazar. R. **80**, 114
Ladung der Kolloide, ihre Messung, Vlès. R. **80**, 234
Leder, Chlorkautschuk bei seiner Zurichtung, Lamb u. a. R. **80**, 242
— die Beurteilung der Güte von Sohlenleder, Jordan-Lloyd. R. **81**, 251
Lederfunde und Lederverwendung, vorgeschichtliche, v. Stokar. R. **80**, 242
Leim, seine Einverleibung in Kautschukmischungen, Faidutti. R. **80**, 111
— seine Gerbung mit Formaldehyd. Die Anwendung auf die Herstellung von Hektographenmassen, Nielsen. R. **80**, 104
Leimung. Der mikroskopische Mechanismus der Harzleimung, Lee. R. **81**, 124
Leinöl, neue Methoden zu seiner Vorbehandlung, Blom. R. **80**, 243
Leinölproblem und Kunstharzlacke, Zimmer. R. **81**, 253
Licht, Bedeutung der Sulfhydrilgruppe für seine biologischen Wirkungen, Wels u. a. R. **81**, 122
Lichtempfindlichkeit, reversible, von Hackmanit von Barcroft, Lee. R. **80**, 104
Lichtfaktor photophysiologischer Prozesse, Seybold. R. **81**, 246
Lichtstreuung durch kolloide Silberlösungen, Anomalien, Jausserau. R. **81**, 242
Lichttod feuchthäutiger wechselwarmer Tiere, Merker. R. **80**, 109
Liesegang'sche Ringe, ihre Bildung bei Abwesenheit eines fremden Gels, Mittra. R. **80**, 233
— — in Gelen, eine neue Methodik zu ihrer Erzeugung, Obrist. O. **81**, 327
Linsentrübung, ihre physikochemischen Bedingungen, Reiß u. a. R. **81**, 249
Lipoidmodell, Nierenstein'sches, Modellversuche, Gersch. R. **80**, 240
Lösungsmittel, organische, technisch wichtige Systeme, Brunjer u. a. R. **80**, 115
Lösungszustände hochpolymerer Naturstoffe, Ulmann. R. **80**, 233
Luft, ihre Viskosität, Bond. R. **81**, 243
Lungen, silikotische. Nachweis und Größenbestimmung ultramikroskopischer Quarzteilchen im Lungengewebe, Faber. R. **80**, 236
Lungenödem, akutes experimentelles, sein Mechanismus, Gwan. R. **81**, 248

Magen, histochemische Untersuchungen über seine Salzsäuresekretion, Lison. R. **81**, 125
Magnesium in den Ackererden, Lavollay. B. **81**, 256
— in der tierischen Biochemie, Lavollay. B. **81**, 256
Magnetische Elementargebiete von Nickel und Eisen, experimentelle Bestimmung ihrer Größe, Beischer u. a. R. **81**, 116
— Suszeptibilität von Hämatitpulver, ihre Änderung als Funktion der Korngröße, Chevalier u. a. R. **81**, 115
Mangan, seine Lösung, Verlagerung und Fällung, Savage. R. **80**, 235
Manganoxyd—Wasser, Simon. R. **80**, 235
Manganvererzung der Pflanzenzellmembran, Schönleber. R. **80**, 241
Materie, dunkle, im Weltenraum, ihr Bau und ihre Verteilung, Schoenberg. R. **80**, 104

Medizinisch-meteorologische Statistik, Linke u. a. B. **80**, 117
Meerestiere, Diffusion des Äthylalkohols und die Hypothese gebundenen Wassers, Nicloux. R. **81**, 249
Membraneffekt des Absorptionsgewebes und die Farbstoffaufnahme in die lebende Zelle, Czaja. R. **80**, 366
Membranen, semipermeable, anorganischer Stoffe, ihre Struktur, Fordham u. a. R. **80**, 232
— semipermeable, neues Verfahren zu ihrer Herstellung, Grumbach u. a. R. **80**, 234
Membranphänomene, biologische: Verteilung des Kochsalzes und der Glukose zwischen Blutplasma und Kammerwasser, Derrien u. a. R. **81**, 248
Metallate, Gardner. R. **81**, 349
Metalle, bewegte, ihre elektromotorische Kraft an Wasser und ihr elektrokinetisches Potential, Procopiu. R. **80**, 103
— polierte, Dicke ihrer amorphen Schicht, Hopkins. R. **80**, 101
Metallflächen, polierte, ihre Natur, Lees. R. **80**,101
Metallhydroxydlösung—Zellulosefaser in Reaktion: Die Umwandlungsreaktionen der aus hochkonzentrierten Ätznatronlaugen erhaltenen Natronzellulosen, Schramek und Succolowsky. O. **80**, 129
Metalloberflächen, polierte, ihre Struktur, Dobinski. R. **81**, 114
Metallschichten, amorphe, Zahn u. a. R. **80**, 101
— dünne, ihre galvanomagnetischen Eigenschaften, Bellia. R. **81**, 113
Metallwirkungen: Die Beeinflussung der Blutgerinnung durch Metalle, Häusler u. a. R. **80**, 368
Methämoglobin, erhalten durch Vereinigung von Protohämatin und Globin, sein Molekulargewicht, Roche u. a. R. **80**, 237
Methylenblauversuche über das Reduktionsvermögen von Dendrocoelum lacteum, Brøndsted. R. **80**, 241
Mieeffekt, seine Brauchbarkeit zur Teilchengrößenbestimmung weißer Aerosole, insbesondere grobdisperser weißer Aerosole, Engelhard und Frieß. O. **81**, 129
Mikroanalyse, quantitative organische, Pregl und Roth. B. **81**, 254
Mikroskopie im Fluoreszenz-Mikroskop, Frosch. R. **80**, 104
Milch, die Hüllsubstanz ihrer Fettkügelchen, Schwarz u. a. R. **80**, 237
Mimosa pudica, chemische Eigenschaften ihres Reizstoffes, Fitting. R. **80**, 105
Mineralwässer, Hervorrufung ihres kolloiden Zustandes durch Einwirkung verschiedener Zinkproben, Bouchet. R. **81**, 242
Mitose, Doppelbrechung von Chromosomen und Kernspindel und deren Bedeutung für ihr kausales Verständnis, Schmidt. R. **81**, 121
Molekulargewicht und Viskosität der Hochpolymeren, Dobry. O. **81**, 190
Molekülstruktur und zwischenmolekulare Kräfte, Briegleb. B. **80**, 246
Molybdänblau, das amorphe kolloide, Auger u. a. R. **81**, 242
Muskelfaser, einzelne, quergestreifte, ihre Elektrophysiologie, Buchthal. R. **80**, 371
Myosin im Muskel, seine Koagulation, Mirsky. R. **80**, 109
Myosin, Koagulation durch Entwässerung, Mirsky. R. **80**, 109

Naphthalin, Einfluß lyophiler Kolloide auf seine Benetzbarkeit, Chatterji. R. **80**, 233
Naß-in-Naß-Anstriche, ihre kolloidchemische Erklärung, Buser. R. **80**, 114
Natriumchlorid, seine Photolyse durch Röntgen- sowie β- und γ-Strahlen, Hoffmann. R. **81**, 117
Natriumsilikatgläser, einfache, ihre Kristallisation, Wiehr. R. **80**, 236
Natron- und Kaliresinate, ihr Schwitzen und ihre Schaumeigenschaften, Godbole und Srivastava. O. **80**, 76
Nebelbildung bei der Destillation, Balarew u. a. R. **80**, 233
— durch Intaktverschwelung organischer Stoffe, Stoltzenberg. R. **80**, 233
Nebelforschung, astronomische, photographische Probleme, Haidrich R. **80**, 111
Neurosyphilis, untersucht mit einem Goldsol nach Borowskaya, Prunell. R. **81**, 247
Nichtmetalle, ihre allgemeine und technische Elektrochemie, Müller. B. **81**, 351
Nickel. Glanzvernickelung, Springer. R. **81**, 123
— und Eisen, experimentelle Bestimmung der Größe ihrer magnetischen Elementargebiete, Beischer u. a. R. **81**, 116
Nicloux'scher Koeffizient K für Azeton und Quotient Q_a/Q_e bei Carassius auratus, Fontès u. a. R. **81**, 249
Nikotintorf, Markwood. R. **80**, 115
Nukleinsäure, ihre Verbindungen mit Kaseinogen und ihre Wirkung auf die Fibrinogenkoagulation, Kitajima. R. **81**, 117
— ihre Verteilung im Zellkern, Caspersson. R. **81**, 122

Oberfläche von Wasser, Grenz- und Oberflächenschichten unter Einwirkung von Spuren von Metallionen, Myers u. a. R. **80**, 234
Oberflächen polierter Metalle, ihre Struktur, Dobinski. R. **81**, 114
— Strukturuntersuchungen über Rauhigkeit und Korngröße mittels Elektroneninterferenzen, Papsdorf. R. **80**, 232
Oberflächenchemie des Butterungsvorganges, Clayton und Morse. O. **80**, 31
Oberflächenschichten, monomolekulare, ihre Viskosität, Dervichian u. a. R. **81**, 241
Oberflächenspannung einer bewegten Quecksilberfläche, Puls. R. **81**, 241
— einer bewegten Wasserfläche, Bond. R. **81**, 241
— von Seifenlösungen unter Einfluß von Licht, Mahajan. R. **80**, 232
Oberflächenstruktur von Siliziumkarbid, Finck u. a. R. **80**, 232
Öl, Bestimmung seines Eindringens in Insekteneier, O'Kane u. a. R. **80**, 244
Öle. Das Standöl Tekaol, Roßmann. R. **81**, 124
— Inden-Kumaron-Solventöle, Sheehan u. a. R. **81**, 124
— und Alkohol, ihre Mischbarkeit, Taylor u. a. R. **80**, 113
Ölfreie und Wasser-in-Öl-Emulsionen, Wagner. R. **81**, 124
Ölmoleküle, ihre topische Struktur, Polymerisation und Verfilmung, Scheifele. O. **80**, 219

Ölsäure und Natriumoleat, ihre Adsorption bei der Schwimmaufbereitung von Schwerspat, Petersen. O. **81**, 212
Ölsprühen. Chemische Eigenschaften ungesättigter Petroleumöle, die das Blattwerk schädigen, Tucker. R. **80**, 113
Ölwirtschaft, planmäßige, ihr Einfluß auf Werkstoffpflege und Werkstofferhaltung, Bauerlein. R. **80**, 241
Opal, einige seiner Eigenschaften, Taliaferro. R. **80**, 234
Osmose. Die Theorie der elektroosmotischen Zirkulation in geschlossenen Gefäßen, White. R. **81**, 242
— und Quellung, die Größe des durch ihre Kräfte bestimmten intrazellulären Druckes bei den Bodenbakterien, Mischustin. R. **81**, 245
Osmotische Methode zur Bestimmung von Teilchengewichten kolloider Lösungen, Ostwald. O. **81**, 195
Osmotischer Wert, seine Abhängigkeit vom Bodenwassergehalt bei Pflanzen verschiedener ökologischer Gruppen, Simonis. R. **80**, 105
Oxydationsschmierung, King. R. **80**, 242
Oxyde, aktive: Die Auflösungsgeschwindigkeiten von Aluminiumoxyden in verschiedenen Lösungsmitteln, Hüttig und Kürschner. O. **81**, 40
Oxydhydrate und Oxyde, amorphe und kristallisierte: Die hypertonische Außenlösung als Ursache der Alterung des röntgenographisch amorphen Eisen(3)hydroxydes, Krause und Dobrzyńska. O. **81**, 45

Papier, öl-imprägniertes, Piper u. a. R. **80**, 242
— Pappe und Klebstoff, ihre Einflüsse beim Bekleben, Hoyer. R. **80**, 112
— und Zellstoff, vereinfachte Bestimmung von darin enthaltenem Harz, Launer. R. **81**, 124
Papierbilder, ihre Trocknung, Schloemann u. a. R. **80**, 111
Papierfabrikation, ihre Technik und Praxis, Heuser und Opfermann. B. **80**, 246
Papierleimung unter Einfluß von Titanweiß, Bicknell. R. **81**, 252
Pappen. Harz- und Montanwachsleimung für Feinpappen. Einfluß der Trocknungsverfahren, Müller. R. **80**, 243
Parasitenträger, vergleichende Untersuchung der Blutveränderungen, des isoelektrischen Punktes, des Alexintiters und der Senkungsgeschwindigkeit, Houot. R. **80**, 370
Patient und Wetter, Petersen und Milliken. B. **81**, 254
Pektin und Adrenalon, ihre blutstillende Wirkung, Derouaux. R. **81**, 247
Pepsin, kristallisiertes, nach Northrop und eiweißfreies Pepsin nach Brücke, Kraut u. a. R. **81**, 119
Pergamentierbare Sulfitzellstoffe, Wurz. R. **80**, 112
Periodische Niederschläge, ihre Bildung bei Abwesenheit eines fremden Gels, Mittra. R. **80**, 233
Permeabilität der Zellen und Strahlenwirkung, Ellinger. R. **80**, 372
— des intakten und des abgehäuteten lebenden Frosches für Alkohol, Fontès. R. **80**, 368
— in der allgemeinen Physiologie und Pathologie, Gellhorn und Régnier. B. **81**, 353
Permeabilitat, partielle, der isolierten Froschhaut für Alkohol. Vergleich mit der Permeabilität von Kollodiumsäcken, Fontès. R. **80**, 368
— und Plasmolyse, Schmidt. R. **81**, 118
— von Hippuris, Wahry. R. **80**, 105
Permutite, Bentonite und Tone, gemischte, in Verbindung mit Ammonium-Kalzium, ihre thermische Zersetzung, Bottini. O. **80**, 56
Petroleumöle, ungesättigte, die das Blattwerk schädigen, ihre chemischen Eigenschaften, Tukker. R. **80**, 113
Pflanzen, Bedeutung des Kaliums für ihre Wurzelentwicklung, Ronde. R. **80**, 237
— das Hautsystem ihrer Fasern und Haare, Lüdtke. R. **80**, 109
— höhere, das Katadynverfahren zu ihrer sterilen Kultur, Gerretsen. R. **80**, 236
— Phosphorabsorption in Abhängigkeit von der C_H im Medium, Kozlowska. R. **80**, 108
— rhythmische Fällungen in ihren Geweben, Liebaldt. R. **80**, 239
— verschiedener ökologischer Gruppen, Abhängigkeit des osmotischen Wertes vom Bodenwassergehalt, Simonis. R. **80**, 105
Pflanzenaschen, die Bildung von Kalium-Eugenolat-Kristallen bei ihrer Untersuchung in Nelkenöl, Tzoni. R. **81**, 246
Pflanzenphysiologie nach der Methode der Elektroinjektion, Prát u. a. R. **80**, 108
Pflanzenschutzmittel, enthaltend Gelatine, Agar usw., Du Pont de Nemours. R. **81**, 125
Pflanzenzellen, ihre Eigeuschaft, Neutralrot nach Aufspeicherung in den Vakuolen wieder auszuscheiden, Guilliermond u. a. R. **81**, 349
Pflanzenzellmembran, ihre Manganvererzung, Schönleber. R. **80**, 241
Pharmazeutische Industrie und Kolloidchemie, Neuschul. P. B. **80**, 248
Phosphatid und Natriumnukleinat, Filmbildung im Gemisch dieser beiden hydrophilen Sole, Bungenberg de Jong u. a. R. **80**, 107
Phosphatide im Solzustand, ihre Sensibilisierung durch Cholesterin in wässerigem Milieu, Bungenberg de Jong. R. **80**, 107
Phosphatidkoazervate, autokomplexe, der Punkt ihrer Umladung durch $CaCl_2$ als Funktion des p_H, Bungenberg de Jong u. a. R. **80**, 106
Phosphor. Organo-Phosphore mit anorganischem Grundmaterial, Chomse. R. **81**, 115
Phosphorabsorption durch Pflanzen in Abhängigkeit von der C_H im Medium, Kozlowska. R. **80**, 108
Photochemische Vorgänge in Kristallen in ihrer Bedeutung für die Photographie, Pohl. R. **81**, 349
Photographie. Chemie der anorganischen Entwickler, Ammann-Braß. R. **81**, 123
— Desensibilisierung, Weber. R. **80**, 373
— — durch Druck, Lüppo-Cramer. O. **81**, 222
— Die Mikrophotographie als Hilfsmittel bei der Untersuchung von Photopapieren, Schloemann. R. **81**, 250
— Entwicklungsschleier, verursacht durch Spuren von Kupfersalzen, Seyewetz. R. **81**, 123
— Reduktionspotential und photographische Entwickler. Die Wirkung des Sulfits in Entwicklerlösungen, Evans u. a. R. **81**, 250
— Stoffe, die eine Blauschwarz-Entwicklung von Gelatine-Chlorsilberpapieren herbeiführen, Schwarz. R. **80**, 373

Photographie. Thalliumbromid-Emulsion, Farrer. R. **80**, 242
— Trocknen von Papierbildern, Schloemann. R. **80**, 111
— Verzögerer und Beschleuniger bei der Reduktion von Silbersalzen, Ollendorff u. a. R. **81**, 123
Photographische Emulsionen. Emulsionstechnische Erfahrungen mit wässerigen Harnstoff-Eiweißlösungen, Steigmann. O. **80**, 217
— — hochempfindliche, unter Einfluß von H_2O_2, Charriou u. a. R. **80**, 111
— Platten, sensibilisiert durch Natriumsalizylat, Tien Kiu. R. **80**, 111
— Probleme der astronomischen Nebelforschung, Haidrich. R. **80**, 111
Photoleitfähigkeit in Kristallen, Hughes. R. **81**, 117
Photozellen für Sedimentationsanalysen, Richardson. O. **81**, 87
Phthalat-Plastifizierungsmittel, ihre Bestimmung, Thames. R. **80**, 243
Physik, theoretische, Einführung, Fürth. B. **81**, 354
Physiologie und Pathologie, allgemeine, die Permeabilität, Gellhorn und Régnier. B. **81**, 353
Physiologische Prozesse, Vitalfärbung als Mittel zu ihrer Analyse, Gersch. R. **80**, 239
Pigmente, ihr elektrostatisches Verhalten, Reising. R. **81**, 250
— weiße, ihre Absorptionsspektren und photosynthetische Aktivität, Goodeve. R. **80**, 243
Plasma, Doppelbrechung von Karyoplasma, Zytoplasma und Metaplasma, Schmidt. R. **81**, 256
— sein Kongorot-Retentionskoeffizient beim Kaninchen, Carnot u. a. R. **81**, 247
Plasmen, vergleichende Viskositätsmessungen an zwei genetisch verschiedenen, Dellingshaus. R. **80**, 366
Plasmolyse in bezug auf die Volumkontraktion der Zelle, Buhmann. R. **80**, 108
— und Permeabilität, Schmidt. R. **81**, 118
Plastiden von Spirogyra unter Einwirkung von Äthylenglykol, Hofmeister. R. **81**, 247
Plastizität und Viskosität disperser Systeme: Vergleich dreier Methoden zur Bestimmung der plastisch-viskosen Eigenschaften der Torfmasse, Kulakoff. O. **80**, 204
Platzwechseln, synthetisches, im „offenen Raum", ihre Strukturen und Texturen, Schouten. R. **81**, 116
Poliomyelitisvirus, seine ungefähre Teilchengröße, Levaditi u. a. R. **80**, 106
Polymere, höhere, in Lösung, ihre Eigenschaften, Meyer u. a. R. **80**, 111
Polysaccharid-Guanidin, Natur dieser Verbindung, Giedroyc u. a. R. **80**, 362
Poröse Körper, ihre Durchtränkung mit Hydrosolen und Farbstofflösungen, Boutaric. R. **80**, 102
— — Mechanismus des Ansteigens von Hydrosolen und Farbstofflösungen, Boutaric u. a. R. **80**, 102
Portlanzement. Einfluß von Katalyse und Dispersion, Kennedy. R. **80**, 241
Potential- und Überführungsmessungen an Eisenoxydhydrosolen, Lottermoser und Fritzsche. O. **80**, 44, 116, 380
Praktikum, anorganisch-chemisches, Manchot. B. **81**, 352
Propylenpolymerisation, Brandes u. a. R. **80**, 113
Protein, seine Denaturierung durch Schallwellen hörbarer Frequenz, Chambers u. a. R. **81**, 114
Proteine als kolloide Elektrolyte, Jordan-Lloyd. R. **81**, 251
— des Fleisches als Adsorbens für Farbstoffe, Schormüller. O. **80**, 155
— — kolloidchemisch untersucht, Beck und Schormüller. O. **80**, 333
— Einführung in ihr Studium, Duclaux. B. **81**, 256
— ihre chemischen Gruppen, die Affinitäten zu Polysacchariden besitzen, v. Przyłecki u. a. R. **80**, 362
— ihre reduzierenden Gruppen, Mirsky u. a. R. **80**, 106
— strukturierte, ihre Quellung. Der Einfluß des Retikulargewebes auf die Quellung von Kollagen in Wasser und Salzsäure, Jordan-Lloyd u. a. R. **81**, 251
— und Aminosäuren unter der Einwirkung von Strahlungen, Arnow. R. **81**, 117
Proteinfasern, ihre Quellung: Quellung einzelner Kollagenfaserbündel unter Belastung, Jordan-Lloyd. R. **81**, 251
Protoplasma, quantitative Bestimmung ihrer Molekularkräfte, Pfeiffer. R. **80**, 239
— sein strukturelles Gerüstwerk, Moore. R. **81**, 122
— seine Quellung und Systrophe, Balbach. R. **81**, 247
— seine sauren Kolloide. Studien an Larven von Rana temporaria, Kedrowski. R. **80**, 373
— Verteilung von Enzymen, Holter. R. **80**, 372
Protoplasmatische Anatomie der Wasserspalten, Meißner. R. **81**, 247
Protoplasten, lebende, als Sender elektrischer Wellen, Pfeiffer. R. **81**, 247

Quarz, Abhängigkeit seiner diamagnetischen Suszeptibilität von der Korngröße, Shimizu u. a. R. **80**, 232
— Größenabhängigkeit seiner diamagnetischen Suszeptibilität, Shimizu u. a. R. **80**, 362
Quarzfäden, dünne, ihre Festigkeit und Elastizität, Reinkober. R. **80**, 102
Quarzstaub, morphologische Untersuchungen über sein Verhalten im silikotischen Gewebe, Koppenhöfer. R. **80**, 107
Quarzteilchen, ultramikroskopische, im Lungengewebe, ihr Nachweis und ihre Größenbestimmung, Faber. R. **80**, 236
Quecksilberfläche, bewegte, ihre Oberflächenspannung, Puls. R. **81**, 241
Quecksilbersulfid, seine Peptisation durch Ultraschall, Sata und Niwase. O. **81**, 294
Quellung. Einfluß des Kochsalzes auf die Durchtränkung gewisser natürlicher organischer Kolloide in Nichtelektrolytlösungen, Kohler R **81**, 247
— gewisser natürlicher organischer Kolloide in Gegenwart von Kalzium, Kohler. R. **81**, 115
Quellungsmessung als Betriebskontrolle gegen Haarrisse, Möhl. R. **80**, 110
Quotient Q_a/Q_e und Nicloux'scher Koeffizient K für Azeton bei Carassius auratus, Fontès u. a. R. **81**, 249

Radiobiologische Untersuchungen an Gewebskulturen, Halberstaedter u. a. R. **81**, 122
Radiumemanation als Mittel zur elektrischen Umladung der dispersen Phase organischer und anorganischer Dispersoide, Epstein. O. **81**, 80

Rauchtechnik, experimentelle. Die Natur des Zigarettenrauchs, Bradford u. a. R. **80**, 244
Rauchteilchen, in Luft suspendiert, ihre Größe, Te-Tchao. R. **81**, 242
Raumchemie der festen Stoffe, Biltz. B. **81**, 351
Reduktion von Silbersalzen, Verzögerer und Beschleuniger, Ollendorff u. a. R. **81**, 123
Reduktionsvermögen von Dendrocoelum lacteum, untersucht mit Methylenblau, Brondsted. R. **80**, 241
Reibung, innere, Problematisches zur Frage nach ihrer Bedeutung, Schulz. R. **81**, 115
Reinigung von Kolloiden durch Elektrodialyse, Kratz. O. **80**, 33
Reizstoff von Mimosa pudica, seine chemischen Eigenschaften, Fitting. R. **80**, 105
Rhythmische Fällungen in pflanzlichen Geweben, Liebaldt. R. **80**, 239
Rohrzuckerlösungen, übersättigte, ihre Viskosität, Coumou. R. **80**, 102
Rohstoff-Fragen der deutschen Volksernährung, Ziegelmayer und Pabst. B. **81**, 350
Röntgenstrahlen, ihre Wirkung auf die elektrophoretische Beweglichkeit von Escherichia coli, Smith u. a. R. **80**, 366

Samen. Anatomischer Bau der harten Schalen des Samens der Cycadaceen, Schnarf. R. **81**, 118
Sandstrahlsilikosen, Bergerhoff. R. **80**, 108
Schallabsorption im Ärosol, ihre Frequenzabhängigkeit, Brandt. O. **81**, 2
Schallwellen hörbarer Frequenz als Ursache der Denaturierung von Protein, Chambers u. a. R. **81**, 114
Schäume, ihre Physikochemie, Berkman u. a. R. **80**, 101
Schaumzahl von Na- und K-Resinaten, Godbole und Srivastava. O. **80**, 77
Schellack, seine Natur und Konstitution: Geschwindigkeit der Feuchtigkeitsadsorption durch Schellack, Gardner u. a. R. **80**, 113
Schlämmverfahren bei der Aufbereitung von Kunstharzpreßmassen, Brandenburger. R. **81**, 253
Schmierfähigkeit, ihre Verbesserung durch Oxydation, King. R. **80**, 242
Schmieröle, ihre chemische Struktur, Mikeska. R. **80**, 242
Schnecken. Winterung und Sommerung der Gehäuseschnecken. Die mittlere Größe der kolloiden Teilchen der Hämolymphe. R. **80**, 370
Schwefel. Nachweis und Bestimmung kolloiden und Polysulfidschwefels in Schwefelwässern, Cherbuliez u. a. R. **80**, 234
— plastisch gemachter, als Verbindungsstoff für Tonerzeugnisse, Duecker. R. **81**, 123
Schwefelsäurefabrikation. Verhalten von Vanadiumkatalysatoren und ihre Vergiftung durch Arsen, Olsen u. a. R. **81**, 113
Schwimmaufbereitung, Petersen. B. **81**, 351
— oxydischer Kupfererze hinsichtlich Fettsäure und Seifen, Rey. R. **80**, 110
— von Schwerspat, die dabei auftretende Adsorption von Ölsäure und Natriumoleat, Petersen. O. **81**, 212
Sedimentationsanalysen mittels Photozellen, Richardson. O. **81**, 87
Sedimentograph, Sauer. O. **80**, 287
Seidefibroin, Wirkung des Wassergehaltes auf die Menge des durch dieses adsorbierten Zinnchlorids, Jansen. R. **81**, 253
Seife im Vergleich mit hydratisierbaren Kolloiden, Lindner. R. **80**, 114
Seifen, kristallisierte, bestehen sie aus einfachen oder Doppelmolekülen? Thiessen u. a. R. **80**, 114
— saure, ihre Existenz und Natur, Ekwall. S.-R. **80**, 77
— zur Trockenreinigung, Mann. R. **80**, 115
Seifenindustrie, Verwendung von Sulfit-Ablauge, Braun. R. **80**, 114
Seifenlösungen, Einfluß des Lichtes auf ihre Oberflächenspannung, Mahajan. R. **80**, 232
Selen-Rosafärbung, ihr Wesen, Höfler u. a. R. **81**, 123
Selengläser, ihre Verfärbung im Kühlofen, Höfler u. a. R. **81**, 123
Sera, ihre Gelbildung mittels Ätznatron und deren Mechanismus, Kopaczewska u. a. R. **80**, 238
— und Körperflüssigkeiten verschiedener Tierarten, ihr Eiweißzucker, Eiweißgehalt und Kohlenhydratindex, Lustig u. a. R. **81**, 121
Seren, ihre optische Aktivität und die der Lösungen ihrer mittels Azeton in der Kälte abgeschiedenen Eiweißkörper, Achard u. a. R. **81**, 249
— syphilitische, eine Eigenschaft ihres viskösen Eiweißkörpers, Dolhadilhe. R. **80**, 237
— Veränderungen ihrer optischen Dichte und Viskosität bei Verdünnung mit physiologischer Kochsalzlösung, Boutaric u. a. R. **80**, 369
Serum im Gemisch mit salzfreiem Kolloid, seine Ausflockung, Morel. R. **80**, 368
— Die Verteilung der Isoagglutinine in durch Elektrophorese fraktioniertem Blutserum, Grönwall. R. **81**, 244
— immunisierter Pferde, seine Polarimetrie, Refraktometrie und sein Eiweißgehalt, Modern u. a. R. **80**, 107
— Kataphoretische Untersuchungen über die Bindungsverhältnisse des Cholesterins im Blutserum, Mellander. R. **81**, 244
— während der Absorption ultravioletter Strahlen und die Anaphylaxie, Dognon u. a. R. **80**, 238
Serumeiweiß, seine Veränderungen bei Krebskranken, Bierich u. a. R. **81**, 118
— visköses, in Beziehung zum Alexin, Dolhadilhe. R. **80**, 237
Serumeiweißkörper, eine ihrer Funktionen, Bierich u. a. R. **80**, 367
— Einfluß des Äthylalkohols auf ihre Hitzegerinnung, v. Klobusitzky. R. **80**, 361
— ihr isoionischer Punkt: Einfluß der Neutralsalze auf den isoionischen Punkt, Sandor. R. **81**, 249
Serumlipoide, ihre Extrahierbarkeit durch Äther als Funktion des p_H, Delage. R. **80**, 106
Serumultrafiltrate, ihr spektrographisches Verhalten, Klein. R. **81**, 116
Silberlösungen, kolloide, und Anomalien der Lichtstreuung, Jausserau. R. **81**, 242
Silbersalze, Verzögerer und Beschleuniger bei ihrer Reduktion, Ollendorff u. a. R. **81**, 123
Silikatgläser, ihre Eigenschaften im Vergleich mit glasklaren Kunststoffen, Eitel. R. **80**, 114
Silikose, die dabei wirksamen mineralischen Stoffe, Goßner. R. **80**, 106
— s. a. Sandstrahlsilikosen

Siliziumkarbid, seine Oberflächenstruktur, Finck u. a. R. **80**, 232
Skorpiongift, Tetsch u. a. R. **81**, 121
Sole, hochgereinigte sulfidische, ihr Aufbau: Das Sb_2S_3-Sol, Pauli, Kölbl und Laub. O. **80**, 175
— schwach solvatisierte, ihre Elektrolytkoagulation und die Elektrolytaktivität: Der Ionen-Antagonismus bei der Flockung, Ostwald und Hoffmann. O. **80**, 186. — Der Einfluß von Nichtelektrolyten, Ostwald, Kokkoros und Hoffmann. O. **81**, 48
Sorptionswärme des Wasserdampfes, ihre direkte Bestimmung bei der Sorption an Zellulose mit dem Eiskalorimeter, Oguri u. a. R. **80**, 361
Spannungs-optischer Koeffizient als Materialkonstante, Blom. O. **80**, 212
Speisefette, ihre Konservierung und die Antioxydantien, Lea. R. **80**, 115
Spiererlinse und kolloide Struktur, Seifriz. R. **81**, 243
Spinnbarkeit von Flüssigkeiten: Die verflüssigende Wirkung von Kalziumsalzen auf Gelatine, Erbring. O. **80**, 20
Sprührückstände auf Äpfeln. Hilfslösungsmittel zu ihrer Beseitigung, Robinson. R. **80**, 115
Stärke, Bestimmung ihrer Gelatinierungstemperatur. Eine photoelektrische Methode, Cook u. a. R. **81**, 123
— Einfluß ihrer Kationen auf einige Eigenschaften der Kleister, Dedek u. a. R. **81**, 252
Stärkearten und ihre Modifikationen, ihre Mikroskopie, Sjostrom. R. **81**, 252
Staub, seine Keimwirksamkeit, Junge. R. **81**, 113
Staubbekämpfung durch Chlormagnesium und Chlorkalzium, Höfer. R. **81**, 123
Staubfadenhaare von Tradescantia virginica, van Iterson jr. R. **80**, 238
Staublungen, chemische Untersuchungen, Gerstel. R. **80**, 365
Staubsedimente, geologische, im Vergleich mit technischen Staublagerungen, Stach. R. **80**, 244
Steinsalz, Quantenausbeute bei seiner Verfärbung durch Röntgen-, γ- und β-Strahlen, Leitner. R. **80**, 235
— Vorkommen eines lichtempfindlichen gelben im Haller Salzberg, Schauberger. R. **80**, 234
Stomatabewegung, ein Modell dafür, Weber. R. **81**, 247
Stomataweite in Beziehung zu Lichtstärke und Lichtfarbe, Harms. R. **80**, 109
Strahlung, ihr Einfluß auf Licht- und Dunkelkeimer, Meischke. R. **81**, 246
— ihre kolloide und biologische Wirkung, Ellinger. R. **80**, 103
Straßenbau, Verwendung von Braunkohlen-Spaltbitumen, Heinze u. a. R. **80**, 114
Stroh, Alfa Leinen und Baumwolle, Struktur ihrer Fasern, Michel-Jaffard. R. **80**, 112
Stromaeiweiß, Form seiner Mizellen, Boehm. R. **81**, 243
Strukturuntersuchungen über Rauhigkeit und Korngröße mittels Elektroneninterferenzen, Papsdorf. R. **80**, 232
Sulfhydrilgruppe, ihre Bedeutung für die biologische Wirkung des Lichtes, Wels u. a. R. **81**, 122
Sulfidsole, hochgereinigte, ihr Aufbau: Das Sb_2S_3-Sol, Pauli, Kölbl und Laub. O. **80**, 175
Sulfit-Ablauge, ihre Verwendung in der Seifenindustrie, Braun. R. **80**, 114
Sulfitzellstoffe, pergamentierbare, Wurz. R. **80**, 112
Synärese, Versuch einer Systematik, Heller. R. **80**, 103
Synäresis-Erscheinungen beim Jodsilber, Lüppo-Cramer. O. **80**, 72

Technik, chemische, Grundriß, Henglein. B. **81**, 127
Teilchengewichte kolloider Lösungen, die osmotische Methode zu ihrer Bestimmung, Ostwald. O. **81**, 195
Teilchengrößenbestimmung weißer Aerosole, insbesondere grobdisperser weißer Aerosole, hinsichtlich der Brauchbarkeit des Mieeffektes, Engelhard und Frieß. O. **81**, 129
Tekaole, Wesen, Eigenschaften und Erfahrungen, Roßmann. R. **81**, 124
Tetanus und Tonus der Skelettmuskeln des Frosches, eine histologische, reizphysiologische und chemische Untersuchung, Krüger u. a. R. **80**, 364
Tetanusbouillon, filtrierte, im Gemisch mit antitetanischem Serum, Flockung dieser Mischungen, Ramon. R. **80**, 369
Textilchemische Prozesse, kolloide Mittel gegen Wasserhärteschäden, Chwala. R. **80**, 243
Textilhilfsmittel, neue, ihre Beständigkeit und schutzkolloide Wirkung, Münch. R. **80**, 242
Thalliumbromid-Emulsion, Farrer. R. **80**, 242
Thixotrope Erstarrung, ihre Verlangsamung durch Aminosäuren, Heller. R. **80**, 103
Thixotropie und Rheopexie von V_2O_5-Solen, Juliusburger u. a. R. **80**, 103
Thrombenbildung, ihr Mechanismus, Scheuring. R. **81**, 244
Thrombinwirkung, ihre Reaktionskinetik, Wöhlisch u. a. R. **80**, 236
Thrombolysin und Thromboligin, ihre Beziehungen zur Blutgerinnung: Fibrinolyse, Rosenmann. R. **81**, 119
Thrombozyten, ihr elektrokinetisches Potential, Cremer. R. **80**, 365
Tiefseesedimente, Correns. R. **80**, 104
Tiere, feuchthäutige, wechselwarme, ihr Lichttod, Merker. R. **80**, 109
— ihr ganzer Elektrolytgehalt und dessen vermutliche Beziehung zur Verteilung des Körperwassers, Harrison u. a. R. **80**, 107
Tollwutvirus s. Virus
Tonerde, aktivierte, zur Entfernung von Fluoriden aus Trinkwasser, Fink u. a. R. **80**, 115
Tonmineralien, Einfluß verschiedener Flüssigkeiten auf ihren Brechnungsindex, van Baren. R. **80**, 233
Torf, getränkt mit Nikotin, Markwood. R. **80**, 115
Torfmasse, Vergleich dreier Methoden zur Bestimmung ihrer plastisch-viskosen Eigenschaften, Kulakoff. O. **80**, 204
Toxine und Toxoide, ihre Konzentration und ihre Reinigung durch Ultrafiltration, Modern u. a. R. **80**, 106
Transpiration, pflanzliche, Gäumann u. a. R. **80**, 367
Trennung von Stoffen durch Flotation, van Iterson. R. **80**, 234
Trinkwasser, seine stufenphotometrische Analyse, Urbach. B. **81**, 353
Trockenreinigungsseifen, moderne, Mann. R. **80**, 115

Trübungsmessungen zur Bestimmung exakter Koagulationswerte: Messungen im Ultraroten mit der Photozelle, Wannow und Hoffmann. O. **80**, 294
Tumoren, maligne, und normale Gewebe in Mäusen unter Einwirkung hochfrequenter Ströme, Okkels u. a. R. **81**, 122
Turgor der Zellen blauer Algen, sein Mechanismus, Chadefaud. R. **81**, 248

Überlauf-Viskosimeter, ein einfaches, und seine Verwendung bei der Bestimmung von Lösefähigkeiten organischer Flüssigkeiten für Zelluloseester, Sakurada und Saito. O. **81**, 208
Ultrafiltermembranen und Ultrafiltration, Ferry. R. **80**, 233
Ultrafiltration unter Hochdruck mit Cellophan als Mittel zur Enzymreinigung und Teilchengrößenbestimmung, Gorbach u. a. R. **80**, 363
Ultraschall, seine Anwendungen in der Kolloidforschung, Wannow. S.-R. **81**, 105
Ultraschallwellen, ihr Einfluß auf die Kolloidlöslichkeit: Die Peptisation von Kohle in Äthyläther. — Peptisation von Quecksilbersulfid, Sata. O. **81**, 182, 294
Ultraviolettbestrahlung von Kohlehydraten als Wachstumshemmung bei Bacillus subtilis, Blank u. a. R. **80**, 236
Ultraviolette Strahlen, ihre Absorption durch das Serum und die Anaphylaxie, Dognon u. a. R. **80**, 238
Ultraviolett-Strahlung, ihre kolloide und biologische Wirkung, Ellinger. R. **80**, 103
Ultravirus, seine Reinigung, Deutsch. R. **80**, 237
Umwandlungen, synthetische, im „offenen Raum", ihre Strukturen und Texturen, Schouten. R. **81**, 116

Vaccinevirus, seine Ultrafiltrierbarkeit und wahrscheinliche Teilchengröße, Levaditi u. a. R. **80**, 237
Vakuolenkolloide, gefärbte, ihre Entmischung durch Farbstoffe, Bank. R. **80**, 239
Vanadinpentoxydsole, ihre Thixotropie und Rheopexie, Juliusburger u. a. R. **80**, 103
Vanadiumkatalysatoren. Ihr Verhalten und ihre Vergiftung durch Arsen in der Schwefelsäurefabrikation, Olsen u. a. R. **81**, 113
Verfahrenstechnik 1937. B. **81**, 256
Virus der Nicolas-Favre'schen Krankheit, seine Ultrafiltration und seine ungefähre Teilchengröße. Die Rolle der Virulenz, Levaditi u. a. R. **80**, 107
— die ungefähre Teilchengröße des fixen und des Straßenvirus, Levaditi u. a. R. **80**, 107
— Ultrafiltrierbarkeit und wahrscheinliche Teilchengröße des Vaccinevirus, Levaditi u. a. R. **80**, 237
— Wahrscheinliche Dimensionen des Aphthenfiebervirus, Kraßnoff u. a. R. **80**, 370
Viruseiweißkörper, ihre Herstellung durch Ultrazentrifugierung, Wyckoff. R. **81**, 248
Viskosimeter s. Überlaufviskosimeter
Viskosität der Luft, Bond. R. **81**, 243
— der Zellen, Möllendorf. R. **81**, 122
— monomolekularer Oberflächenschichten, Dervichian u. a. R. **81**, 241
— übersättigter Rohrzuckerlösungen, Coumou. R. **80**, 102
Viskosität und Plastizität disperser Systeme: Vergleich dreier Methoden zur Bestimmung der plastisch-viskosen Eigenschaften der Torfmasse, Kulakoff. O. **80**, 204
— von Suspensionen und Lösungen: Trägheitseffekte suspendierter Kugeln, Eirich und Goldschmid. O. **81**, 7
Viskositäten in Systemen flüssig—fest, Traxler u. a. R. **81**, 115
Vitalfärbung als gewebsanalytische Untersuchungsmethode, Strugger. R. **80**, 372
— als Mittel zur Analyse physiologischer Prozesse, Gersch. R. **80**, 239
Vitalfärbungsstudien, vergleichende, Gersch. R. **80**, 244
Vitamin C, sein Einfluß auf den kolloidosmotischen Druck und den Eiweißgehalt des Blutserums, Garta. R. **81**, 120
— und die Bildung interzellulärer Stoffe, Wolbach. R. **80**, 236
Volta'sche Säule, die lediglich aus Elektrolyten aufgebaut ist, Thiel. R. **80**, 103

Wachstum, seine Abhängigkeit von der Assimilation, Cordes u. a. R. **81**, 246
— Wirkung von Alphastrahlung auf das Streckungswachstum, Ebster. R. **81**, 118
Wachstumshemmung bei Bacillus subtilis durch Kohlehydrate, die ultraviolett bestrahlt wurden, Blank u. a. R. **80**, 236
Waschvermögen der Kolloidlösungen, ihre Oberflächenaktivität, Lindner. R. **80**, 114
Wasser. Aktivierte Tonerde zur Entfernung von Fluoriden aus Trinkwasser, Fink u. a. R. **80**, 115
— Die Regulationserscheinungen bei der Wasseraufnahme und die Wasserleitgeschwindigkeit in Vicia Faba-Wurzeln, Brewig. R. **81**, 118
— Ein Apparat zur Bestimmung von Gerüchen in Wasser, Hart. R. **81**, 125
— flüssiges, festes und gelöstes, ihre Infrarotabsorptionsspektren, Bosschieter u. a. R. **81**, 242
— — zwischen 2,5 μ und 6,5 μ, sein Adsorptionsspektrum, Ganz. R. **80**, 233
— Hervorrufung des kolloiden Zustandes durch Einwirkung verschiedener Zinkproben auf einige Mineralwässer, Buchet. R. **81**, 242
— kolloides, Vlès. R. **80**, 233
— Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse, Urbach. R. **81**, 353
— Verhinderung der Kalkabscheidung aus Betriebswässern, Gilmore. R. **81**, 125
Wasseraufnahme, ihre Regulationserscheinungen, und die Wasserleitgeschwindigkeit in Vicia Faba-Wurzeln, Brewig. R. **80**, 105
Wasserdampf, direkte Bestimmung der Sorptionswärme mit dem Eiskalorimeter bei seiner Sorption durch Zellulose, Oguri u. a. R. **80**, 361
Wasserdichte Gewebe, ihre Herstellung, Anonym. R. **80**, 112
Wasserfläche, bewegte, ihre Oberflächenspannung, Bond. R. **81**, 241
Wasserhärteschäden bei textilchemischen Prozessen, kolloide Mittel dagegen, Chwala. R. **80**, 243
Wasserpflanzen, submerse, physiologisch polarisierter Massenaustausch und Photosynthese, Arens. R. **80**, 109
Wasserspalten, ihre protoplasmatische Anatomie, Meißner. R. **81**, 247

Wasserstoff, seine Diffusion und Reaktion in KBr-Kristallen, Hilsch. R. **80**, 235
— und Sauerstoff, Einfluß des von der Glaswand adsorbierten Gases auf ihre Kettenreaktion, Pettre. R. **80**, 232
Weichgummi. Einfluß von Temperatur und O_2-Druck auf die Alterungsgeschwindigkeit, Ingmanson u. a. R. **80**, 242
Wellen, kurze elektrische, Hasché. R. **80**, 105
Weltenraum, Bau und Verteilung seiner dunklen Materie, Schoenberg. R. **80**, 104
Werkstoffe, Austauschwerkstoffe im Braunkohlenbergbau, Kienast. R. **81**, 350
— Einfluß einer planmäßigen Ölwirtschaft auf ihre Pflege und Erhaltung, Beuerlein. R. **80**, 241
Wetter und Patient, Petersen und Milliken. B. **81**, 254
Wettereinfluß auf Azotobakterwachstum und Stickstoffbindung, Stapp u. a. R. **81**, 246
Widerstand, sekundärer, von Froschmuskel und Modellkörpern aus koaguliertem Hühnereiweiß unter Einfluß galvanischer Durchströmung, Albrecht u. a. R. **80**, 241
Wissenschaftliche und industrielle Begebenheiten. B. **81**, 256
Wurzeln. Regulationserscheinungen bei der Wasseraufnahme und die Wasserleitgeschwindigkeit in Vicia Faba-Wurzeln, Brewig. R. **81**, 118
Wurzelspitze von Vicia Faba, Einfluß von Glukose auf ihre Auxinproduktion, van Raalte. R. **80**, 236

Zähne, ihr anorganischer Aufbau, Bale u. a. R. **80**, 109
Zelle, ihre Entwicklungs- und Differenzierungsperioden, Ries. R. **80**, 369
— ihre Volumkontraktion bei Plasmolyse, Buhmann. R. **80**, 108
— lebende, Membraneffekt ihres Absorptionsgewebes und die Farbstoffaufnahme, Czaja. R. **80**, 366
— thermo- und photochemische Erscheinungen bei ihrem Absterben, Lepeschkin. R. **80**, 372
Zellen blauer Algen, Mechanismus ihrer Turgors, Chadefaud. R. **81**, 248
— pflanzliche, Einfluß des elektrischen Stromes auf ihre Plasmapermeabilität, Suolahti. R. **80**, 238
— wachsende, Messung der Kräfte, die in kolloiden Medien auf sie wirken, Mayer. R. **80**, 371
Zellmembranen, pflanzliche, Wirkung von Elektrolyten auf ihre Färbung mit Thioninfarbstoffen, Borriss. R. **81**, 246
Zellen. Physikalischer Einfluß des Mediums auf in vitro kultiviertes Gewebe von Invertebraten, Pfeiffer. R. **80**, 371
Zellenviskosität, Möllendorf. R. **81**, 122
Zellernährung und Blutkoagulation, Fischer. R. **80**, 372
Zellforschung, experimentelle, Probleme und Ergebnisse, Küster. R. **81**, 117
Zellkern, Verteilung der Nukleinsäure, Caspersson. R. **81**, 122
Zellkerne, refraktometrische Befunde an ruhenden und mitotischen, und die Metastruktur der protoplasmatischen Grundsubstanz, Pfeiffer. R. **80**, 366
Zell-Nekrobiose und Protoplasma-Tod, Lepeschkin. B. **80**, 117
Zellpermeabilität und Strahlenwirkung, Ellinger. R. **80**, 372
Zellstoff, seine Bleiche, Opfermann und Hochberger. B. **80**, 246
Zellstoffe, Schnellmethode zur Bestimmung ihrer Kupfer-Viskosität, Schütz u. a. R. **81**, 124
Zelltod, Ries. R. **80**, 370
— durch hohe Drucke, sein Mechanismus; die beim Tode der „Hefe" auftretenden Zellveränderungen, Luyet. R. **81**, 349
Zellulose. Das System: Benzylzellulose—Benzol—Äthanol, Moll und Fuller. O. **80**, 320
— -Dielektriken, ihre Restfeuchtigkeit, Greenfield. R. **80**, 112
— Elektrometrische Untersuchung über die Organosole der hochpolymeren Naturstoffe, Taniguchi u. a. R. **80**, 112
— ihre Lösungszustände, Lieser. S.-R. **81**, 234
— Quantitative Untersuchung der Adsorption metallischer Kationen an Zellulose. Der isoelektrische Punkt der Zellulose, Gavoret. R. **81**, 242
— Umwandlung von Hydratzellulose in native Zellulose, Meyer u. a. R. **81**, 350
— Untersuchung ihrer Molekülverbindungen durch Bestimmung des scheinbaren spezifischen Volumens und röntgenographische Ermittlung des kristallographischen Elementarkörpers der gequollenen Zellulose, Sakurada und Okamura. O. **81**, 199
— Veränderung ihrer Viskositätseigenschaften, Sakurada u. a. R. **80**, 112
— s. a. Hydratzellulose
Zelluloseester, ihre Löslichkeit in organischen Flüssigkeiten, deren Bestimmung mit einem einfachen Überlauf-Viskosimeter, Sakurada und Saito. O. **81**, 208
Zellulosefaser in Reaktion mit Metallhydroxydlösungen, Schramek und Succolowsky. O. **80**, 129
Zellwände, pflanzliche, ihr Wachstum, Werzin. R. **80**, 106
Zellwolle, Bodenbender. B. **81**, 255
Zement. Nicht-Lösungsmittel in Kautschukzementen, Ford. R. **81**, 123
— und Beton, ihre Chemie, Lea und Desch. B. **80**, 245
— und Kautschuk, Garner. R. **80**, 111
Zeolithische Diffusion, Hey. R. **81**, 117
Zigarettenrauch, seine Natur. Experimentelle Rauchtechnik, Bradford u. a. R. **80**, 244
Zink und Bitumen, Walter. R. **80**, 242
Zirkon, um sein Geheimnis, Brauns. R. **80**, 235
Zirkone, siamesische, spektrographisch untersucht, Kennard u. a. R. **80**, 235
Zuckerindustrie, Kolloidwissenschaft und Verfahrensentwicklung, Gundermann. P.B. **80**, 376
Zwiebelschalenepidermis von Allium Cepa, Struktur ihres Interkinesekernes, Cohen. R. **80**, 240
Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, Briegleb. B. **80**, 246

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Oktober 1937

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Thomasiusstraße 2

Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der August-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring.
Kauffmann, cand. chem. H., Leipzig C 1, Linnéstr. 2.

Adressen-Änderungen

Bewig, Stadtbaurat Dr.-Ing. G., früher Essen, jetzt Dortmund, Ernst-Eichhoff-Str. 23.
Donnan, Prof. Dr. F. G., Anschrift nur noch: 23, Woburn Square, London W C 1.
Dörr, Dipl.-Ing. Otto, früher Alzenau, jetzt Halle a. d. S., Robert-Franz-Ring 10, I, bei Sopp.
Gamm, Dr. Walter, die Anschrift lautet: Harburg-Wilhelmsburg 1, Kiefernstr. 15, bei Dobers.
Häbler, Prof. Dr. C., Chefarzt des Clementinenhauses, Anschrift lautet: Hannover, Lützerodestr. 1.
Kornmann, Dr. Peter, früher Frankfurt a. M., jetzt Staatliche Biologische Anstalt, Helgoland.
Kulp, Chemiker Maurice P., früher Leipzig, jetzt Post Office Box Nr. 364, Linwood/Del. Co./Penna. (USA.).
Kwartirnikoff, Ing.-Chem. Elie, Anschrift lautet jetzt: Russe (Bulgarien), Ul Zub-Karaw 15.
Lecher, Prof. Dr. Hans Z., Plainfield/N. J. (USA.), Straße abändern in: 1049 Kenyon Avenue.
Pankow, Dr. Ulo, München 2 NW, Straße abändern in: Akademiestr. 5/0.
Pelzer, Chemiker Dr. Jos., Mainz, Straße abändern in Diether v. Isenburg-Str. 5, IV.
Polson, A. G., früher Upsala, jetzt De Beers Gebon vir Chemie, Stellenbosch Univ. (Süd-Afrika).
Rosenboem, Dr. Engelbert, früher Nuttlar, jetzt Bestwig (Sauerland).
Schmaltz, Apotheker Dieter, früher Wangen, jetzt Lindhardt über Leipzig C 2.
Schubert, Chemiker Dr. Eduard, früher Leipzig, jetzt Miltitz bei Leipzig, Dorfstr. 7.
Slansky, Dr.-Ing. Pavel, früher Neuß, jetzt Courbevoie/Seine (Frankreich), 40, Rue d'Alsace, bei Bumberg.
Steeger, Dr. O., Erlangen/Bay., Straße abändern in: Westliche Stadtmauer-Str. 29.

Tagesnachrichten

Aachen. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Julius Bredt, der frühere Ordinarius für organische Chemie und Direktor des Organisch-chemischen Instituts der Technischen Hochschule, ist in Honnef a. Rh. im 83. Lebensjahre verstorben.

Berlin. Prof. Dr. E. Kindscher und Dr. H. Sommer, Abteilungsleiter für Faserstoffe, wurden zu Direktoren und Professoren beim Staatl. Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem ernannt.

Dr. K. Lohmann, nichtbeamt. a. o. Prof., wurde der Lehrstuhl für physiologische Chemie an der

Fortsetzung umstehend.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Universität Berlin übertragen. Gleichzeitig wurde er zum o. Prof. in der Medizin. Fakultät der Universität Berlin ernannt.

Prof. Dr. Leo Ubbelohde, o. Prof. für Technische Chemie und Direktor des Technisch-chemischen Instituts an der Technischen Hochschule Berlin, wurde als erster und bisher einziger Deutscher zum Ehrenmitglied der Association française des techniciens pétrole ernannt.

Breslau. Dr. K. Rehorst, Dozent für Chemie in Anwendung auf Biochemie in der Philosophischen Fakultät der Universität, wurde zum nichtbeamteten a. o. Prof. ernannt.

Danzig. Prof. Dr. Eduard Hertel, Bonn, wird den Lehrstuhl der physikalischen Chemie an der Technischen Hochschule in Danzig übernehmen.

Darmstadt. Am 1. Oktober ds. Js. waren die Brüder Dr. Karl Merck und Louis Merck 25 Jahre in der Firma E. Merck in Darmstadt tätig.

Dresden. Geh. Rat Prof. Dr. R. Möhlau, der bekannte Fachmann auf dem Gebiete der Teerfarbenstoffe und Begründer des Laboratoriums für Farbenchemie und Färbereitechnik an der Technischen Hochschule Dresden, beging am 2. September ds. Js. seinen 80. Geburtstag.

Freiberg i. Sa. Prof. Dr. R. Höltje, Direktor des Chemischen Instituts und des Anorganisch-chemischen Laboratoriums der Bergakademie Freiberg i. Sa., wurde zum Rektor ernannt.

Graz. Dr. R. Kremann, o. ö. Prof. für theoret. und physikal. Chemie an der Universität Graz, ist vor kurzem im Alter von 58 Jahren verstorben.

Karlsruhe. Dr. habil. K. Täufel, nichtbeamt. a. o. Prof., Direktor der Staatl. Lebensmitteluntersuchungsanstalt Karlsruhe, wurde der neu errichtete Lehrstuhl für Lebensmittelchemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe angeboten.

Dr. phil. habil. G. Briegleb, Assistent am Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe, wurde die Dozentur für physikalische Chemie verliehen.

Dr. R. Criegee, nichtbeamt. a. o. Prof., wurde der Lehrstuhl für organische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe angeboten.

Köln. Dr. phil. Heinrich Berger habilitierte sich für Chemie in der Philosophischen Fakultät der Universität.

London. Prof. Dr. F. G. Donnan ist vom Lehrstuhl für Chemie am University College in London zurückgetreten. Seine Anschrift lautet bis auf weiteres nur: 23, Woburn Square, London W C 1.

The Institution of the Rubber Industry hält vom 23. bis 25. Mai 1938 eine Kautschuktagung (Rubber Technology Conference) in London ab.

Marburg. Prof. Dr. Wilhelm Strecker, Ordinarius für anorganische und analytische Chemie, vollendete am 25. August ds. Js. sein 60. Lebensjahr.

Prag. Dr. phil. Anton Schäffer wurde die Lehrberechtigung für Biochemie an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag verliehen.

Prof. Dr. E. Waldschmidt-Leitz wurde zum Ordinarius für Chemie an der Deutschen Universität zu Prag ernannt.

Schwäb.-Gmünd. Dr. E. Raub, Leiter des Forschungsinstituts und Probieramts für Edelmetallindustrie an der Staatl. höheren Fachschule Schwäb.-Gmünd, wurde zum Prof. ernannt.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

November 1937

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Thomasiusstraße 2

Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der September-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch O. Ruff und Wo. Ostwald:

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule, Breslau 16, Borsigstr. 23.

Durch E. O. Kraemer und F. C. Hahn:

Wise, Dr. Leonard G., Head, Intelligence Division, Welmington, Delaware, USA.

Durch H. Grohn und H. Erbring:

Köhler, Dr. phil. W., Goslar a. Harz, Horst-Wessel-Straße 14.

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Gundermann, Fabrikdirektor Erich, Zuckerfabrik Mühlberg, Brottewitz über Falkenberg/Elster.

Schormüller, Dr. Josef, Berlin-Dahlem, Reichsgesundheitsamt, Unter den Eichen 82/84.

Adressen-Änderungen

Adam, Prof. Dr. N. K., jetzt nicht mehr University College London, sondern University College Southampton. Wohnungsanschrift: 95, Highfield Lane, Southampton (England).

Hermans, Dr. P. H., wohnt jetzt Ginneken (Holland), Regentesseplein 1.

Kittel, Dr. Sigurd, früher Prag, jetzt Kohinoor-Bleistiftfabrik L. & C. Hardtmuth, B. Budweis (Č. S. R.), Gerstnerstraße.

Weil, Dr. Richard, Hannover N, Podbielskistraße, abändern in Hunäusstraße 2, II.

Fortsetzung umstehend.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Tagesnachrichten

Berlin. Dr. M. Andresen, ein Pionier der Photographie und früherer Leiter der Photographischen Abteilung der Agfa, I. G. Farbenindustrie A.-G., beging am 17. Oktober seinen 80. Geburtstag.

Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt bestand am 1. Oktober ds. Js. 50 Jahre. Sie umfaßt heute 73 Laboratorien mit rund 450 Mitarbeitern.

Dozent Dr. E. Landt-Berlin wurde unter Ernennung zum a. o. Prof. in der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Berlin der Lehrstuhl für technologische Chemie übertragen.

Dr. W. Kröner wurde zum Leiter des Forschungsinstituts für Stärkefabrikation ernannt.

Vorträge der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften im Harnack-Haus in Berlin-Dahlem. Es werden u. a. nachstehende Vorträge gehalten: Am 16. November 1937 Prof. Dr. Adolf Butenandt „Probleme der biologisch-chemischen Forschung". — Am 18. Jan. 1938 Prof. Dr. Peter Thiessen „Neue Erkenntnisse und Fragestellungen der Kolloidforschung".

Brünn. Prof. Dr. L. Anschütz, Vorstand des Organisch-chemischen Instituts der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn, wurde zum Ordinarius dortselbst ernannt.

Cambridge. Lord Ernst Rutherford, Direktor des Cavendish-Laboratoriums der Universität Cambridge, der bekannte Atomphysiker, ist im Alter von 66 Jahren gestorben.

Eberswalde. „Holz als Roh- und Werkstoff" nennt sich eine neue, von Prof. Dr. F. Kollmann in Eberswalde herausgegebene Fachzeitschrift, deren erstes Heft soeben im Verlag Julius Springer-Berlin erschienen ist.

Frankfurt a. M. Hier wird ein neues Kaiser Wilhelm-Institut für Biophysik errichtet werden, dessen Leitung Prof. Dr. B. Rajewsky übernimmt.

Freiburg i. Br. Dr. phil. nat. Günther Viktor Schulz wurde die Dozentur für Kolloidchemie verliehen, unter Zuweisung in die Naturwissenschaftl.-mathemat. Fakultät der Universität Freiburg.

Heidelberg. Prof. Dr. R. Kuhn, Direktor des Instituts für Chemie am Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, wurde zum Ehrenmitglied der Société de Chimie Industrielle, Paris, ernannt.

Marburg. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr., Dr. med. h. c., Dr. Ing. e. h. R. Schenck, Marburg, wurde zum Vizepräsidenten des Comité Scientifique des Maison de la Chimie in Paris für die Amtsdauer von 1937 bis 1940 ernannt.

Prag. Dr. Ing. Franz Krczil, beh. aut. u. patentamtl. beeid. Zivilingenieur für techn. Chemie, Aussig, wurde auch für die weitere Zeitdauer 1937 bis 1942 zum Mitglied der Kommission zur Abhaltung der II. Staatsprüfung aus dem chemischen Fache an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag ernannt.

Dr. H. Wildner, Prof. an der Höheren Landwirtschaftlichen Landesschule Kaaden/Eger, wurde zum Dozent für landwirtschaftlich-chemische Technologie an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag ernannt.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Dezember 1937

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Thomasiusstraße 2
Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Die Mitgliedsbeiträge für 1938

werden jetzt fällig. Sie betragen wiederum nur

RM 3.— für Einzelmitglieder,
,, 1.50 für nichtpromovierte Studenten und akademische Assistenten,
,, 10.— für Firmen und Institute.

Wir bitten um alsbaldige Überweisung auf das Postscheckkonto der Kolloid-Gesellschaft e. V., beim Postscheckamt Dresden Nr. 34760.

Ausländer zahlen der Einfachheit halber am besten für mehrere Jahre im voraus, und zwar durch Postanweisung, durch Bankscheck oder in Banknoten in der Währung ihres Landes (umgerechnet zum amtlichen Kurs) direkt an den Schatzmeister Dr. Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32.

Nach Eingang des Beitrages wird die quittierte Mitgliedskarte zugesandt.

Mitglieder, die noch einen Beitragsrückstand haben, also noch nicht im Besitz der Mitgliedskarte für 1937 sind, bitten wir, diesen jetzt umgehend mit auszugleichen.

Bei dieser Gelegenheit bitten wir unsere Mitglieder auch darum, uns Änderungen ihrer Anschrift stets sofort mitzuteilen.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Oktober-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Ghosh, B. N., Demonstrator of Physics, Science College, Patna (Bihar), Indien.

Prosad, K., Prof. of Physics, Science College, Patna (Bihar), Indien.

Wolf, L., Dr. phil. habil., Assistent am Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig, Leipzig C 1, Liebigstr. 18.

Adressen-Änderungen

Becker, Dr. G. H., Direktor der Byk-Guldenwerke, Berlin NW 40, Alsenstr., Hausnummer 5 abändern in 11.

Donnelly, Dr. Joseph L., früher Cincinnati, jetzt 1620 N. St. Thomas Ave., Forth Thomas/Kentucky (USA.).

Erbe, Dr. Friedrich, Frankfurt a. M.-Niederrad, nicht mehr Institut für Kolloidforschung, sondern Frankfurt a. M.-Griesheim, Schöffenstr. 11.

Fortsetzung umstehend.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Hauser, Prof. Dr. Ernst A., die Wohnungsanschrift lautet, wie bereits in Kolloid-Z. **76**, H. 2 (August 1936) mitgeteilt: 4 Fayerweather Street, Cambridge/Mass. (USA). Die Dienstanschrift ist wie folgt: Mass. Institute Techn., Dept. Chem. Eng., 222 Charles River Road, Cambridge/Mass. (USA.).

Katz, Prof. Dr. J. R., früher Cambridge, jetzt 42 Alton Place, Brooklin/Mass. (USA.).

Kohlschütter, Prof. Dr. V., die Institutsanschrift muß lauten: Direktor des Chemischen Instituts der Universität Bern, Bern (Schweiz), Bühlstr. 19a.

Kuhn, Dr. Alfred, Radebeul 1 bei Dresden, Straße abändern in Goethestr. 1.

Majumdar, Prof. Dr. phil. S. K., früher Rajshahi, jetzt Presidency College, Chemistry Department, Calcutta (Indien).

Rammstedt, Dr., Chemnitz, Straße abändern in Franz-Seldte-Str. 11.

Sachse, Dr. Herbert, früher Berlin-Grunewald, jetzt Berlin-Siemensstadt, Jungfernheideweg 27.

Walter, Dr. Rudolf, jetzt Altenburg i. Thür., Geraer Straße 2, I.

Tagesnachrichten

Berlin. Geheimer und Oberreg.-Rat i. R. (Reichsgesundheitsamt) Dr. K. Beck, Berlin, ist im Alter von 64 Jahren gestorben.

Die Deutsche Kautschuk-Gesellschaft, Wissenschaftliche Vereinigung der Kautschuk-Chemiker und -Ingenieure e. V. zu Berlin-Lichterfelde, hat im Jahre 1938 zwei Beträge in Höhe von RM 600.— und RM 400.— zur Prämiierung wissenschaftlich wertvoller Arbeiten auf dem Gebiete der Kautschuk-Forschung ausgesetzt. Es liegt im Bestreben der Gesellschaft, junge Kräfte zum wissenschaftlichen Nachwuchs heranzubilden und sie zu Arbeiten chemischer, kolloidchemischer, physikalischer und technologischer Art anzuregen. Die Arbeiten sind bis zum 1. Juli 1938 einzureichen.

Prof. Dr. P. A. Thiessen, hat die Leitung im Ausschuß III „Fette und Seifen usw." niedergelegt. Zu seinem Nachfolger wurde Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden, berufen.

Breslau. Prof. em. Dr. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff feierte sein 40jähriges Dienstjubiläum.

Cambridge (Mass./USA.). Prof. Dr. E. A. Hauser wurde zum Mitglied des Komitees des National Colloid Symposium ernannt, desgleichen zum Sekretär und Schatzmeister der Colloid Division der American Chemical Society für das Jahr 1938.

Danzig. Dr. E. Hertel, a. o. Prof. an der Universität Bonn, hat einen Ruf an die Technische Hochschule Danzig als beamteter a. o. Prof. für physikalische Chemie angenommen.

Frankfurt a. M. Dozent Dr.ing. Dr. phil. W. Diemair, München, wurde beauftragt, vom WS. 1937/38 ab die Lebensmittelchemie an der Universität Frankfurt a. M. in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Dr. Kränzlein, Direktor der I. G. Farbenindustrie A. G., wurde beauftragt, in der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität eine einstündige Vorlesung über die Chemie der Kunststoffe zu halten.

Der nichtbeamtete a. o. Prof. Dr. Ludwig Orthner wurde beauftragt, in der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität die chemische Technologie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Freiburg i. Br. Dr. habil. W. Kern wurde ein Lehrauftrag in der Naturwiss.-Math. Fakultät der Universität Freiburg über „Methoden der organischen Chemie" erteilt.

Halle a. d. S. Geh. Med.-Rat Prof. Dr. med. et phil. h. c. E. Abderhalden, Präsident der Deutschen Akademie der Naturforscher in Halle, wurde zum Ehrenmitglied der Naturforschenden Gesellschaft in Danzig, ferner zum auswärtigen korrespondierenden Mitglied der Akademie der Wissenschaften und der Medizin in Habana, sowie zum korrespondierenden Mitglied der Königl. Akademie der Künste und der Wissenschaften in Padua ernannt.

Heidelberg. Generaldirektor Dr. Dr. phil. h. c. F. Bergius, Heidelberg, wurde zum Ehrenmitglied der Sektion Chemie der Akademie der Wissenschaften von Rumänien in Bukarest gewählt. Gleichzeitig wurde er zum Ehrenmitglied des Physikalischen Vereins Frankfurt a. M. ernannt „in Würdigung seiner Bestrebungen, die wirtschaftliche Unabhängigkeit Deutschlands vom Auslande durch chemische Veredelung landeseigener Rohstoffe sicherzustellen".

Leipzig. Prof. Dr. W. Jost, Extraordinarius an der Technischen Hochschule Hannover, wurde mit der Vertretung der Professur für analytische Chemie an der Universität Leipzig beauftragt.

München. Dr.-Ing. habil. H. Helberger, München, wurde die Dozentur für organische Chemie an der Technischen Hochschule München übertragen.

Dr. Georg Buchner, öffentlicher Chemiker in München, wurde vom Polytechnischen Verein in Bayern die goldene Medaille verliehen.

Mühlheim. Geh. Reg. Rat Prof. Dr. Franz Fischer, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung, Mühlheim/Ruhr, wurde anläßlich seines Vortrages bei der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin, in Anerkennung seiner großen Verdienste, die Hofmann-Gedenkmünze der Gesellschaft überreicht.

Münster. Prof. Dr. W. Seith, Stuttgart, erhielt den Auftrag, die Professur für Chemie an der Universität Münster ab 1. Oktober vertretungsweise zu übernehmen, als Nachfolger von Prof. Ley.

New York. E. J. Crane, Schriftleiter der „Chemical Abstracts" der American Chemical Society, erhielt am 5. November in einer Sitzung der Society of Chem. Industry in New York die Medaille der chemischen Industrie für 1937 verliehen.

Rom. Die Vorbereitungen zum X. Internationalen Kongreß für Chemie in Rom vom 15. bis 21. Mai 1938 werden durch die „Deutsche Geschäftsstelle Rom Kongreß", Berlin W 35, Potsdamer Str. 111, getroffen. Alle die Tagung betreffenden Anfragen sind dorthin zu richten.

Stuttgart. Prof. Dr. H. Rath, Reutlingen, wurde beauftragt, in der Abteilung Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart eine Vorlesung über die chemische Technologie der Gespinstfaser zu halten.

Tübingen. Dr. rer. nat. habil. G. Kortüm, Tübingen, wurde die Dozentur für das Fach Physikalische Chemie in der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität verliehen.

Würzburg. Dr. F. G. Fischer, planm. a. o. Prof., Freiburg i. Br., wurde mit der Vertretung des Lehrstuhls für Chemie und der Leitung des Chemischen Instituts der Universität Würzburg beauftragt.